

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Adsorção de gases e vapores em Xerogeis de Sílica

Joana Guimarães Fernandes

**Mestrado em Química
Especialização em Química**

Dissertação orientada por:
Professor Doutor João Pires da Silva

2017

Agradecimentos

Em primeiro lugar, não posso deixar de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor João Pires da Silva, por toda a paciência, boa disposição e sentido prático com que sempre me orientou. Muito obrigada por me ter corrigido sempre que necessário sem nunca me desmotivar.

Às minhas queridas colegas de laboratório, Mary e Cristina, que tive o prazer de conhecer, que sempre me ajudaram e ouviram e de quem gosto muito.

Ao Pedro, por ser o meu ponto de equilíbrio, pela forma positiva com que ultrapassa os momentos mais complicados, por me dar sempre uma perspectiva mais leve e feliz. Mostra-me todos os dias o que é realmente importante aqui e agora. Gosto muito de nós.

Aos meus amigos e principalmente aos meus pais, irmã e avó por todo o amor e por sempre me incentivarem a fazer mais e melhor, quero partilhar convosco a alegria de finalizar esta etapa!

Resumo

Os recursos energéticos são um dos focos dos interesses da atualidade como consequência da expansão do meio urbano-industrial e do crescimento populacional. Este trabalho prático foca três temas, nomeadamente o aumento da qualidade da gasolina, a purificação do Biogás e a purificação do etileno. Estes três temas podem beneficiar de uma solução comum, a adsorção.

Neste trabalho utilizaram-se como materiais adsorventes Xerogeis de Sílica e Xerogeis Híbridos de Sílica, os últimos compostos por diferentes percentagens de grupos fenilo, sintetizados a diferentes valores de pH pelo método sol-gel. Pretende-se compreender a influência desses parâmetros de síntese e das características estruturais dos materiais no seu comportamento de adsorção em relação aos sistemas de gases de interesse mencionados e se se encontram dentro das alternativas promissoras para a aplicação em sistemas de separação de gases. Numa primeira abordagem, prévia ao estudo de adsorção, realizou-se o estudo da distribuição de microporosidade através de um Método baseado no integral da equação de Dubinin-Radushkevich (DR).

No decurso da dissertação foi realizado o estudo de adsorção dos sistemas de gases Dióxido de Carbono/Metano, Etano/Etileno e do sistema de vapores de isómeros do hexano: n-hexano/3-Metilpentano/2,2-Dimetilbutano, através das técnicas de volumetria a pressões elevadas e de gravimetria com microbalança. Para o par CO_2/CH_4 , todas as amostras demonstraram seletividade para o CO_2 . Para o par $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ apenas as amostras de Xerogeis de Sílica apresentaram seletividade significativa para o Etileno. Por fim, para o sistema de isómeros do hexano foi possível a total separação do isómero linear dos ramificados apenas por uma das amostras de Xerogeis de Sílica, XG12. As amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica não demonstraram uma seletividade significativa para este sistema.

A amostra XG1 demonstra valores de seletividade alta para os sistemas CO_2/CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, podendo ser um material promissor para processos de separação industrial comparativamente com os materiais identificados na literatura.

Palavras chave: Adsorção, Biogás, Etileno, Purificação, Xerogeis

Abstract

Energy resources are one of the main worldwide concerns, due to the rapid population growth of the past century and high demand from both urban and industrial environments. Environmental pollution, sustainable growing and natural resources are both crucial and decisive concepts to the path of our planet as well as public health. This work explores an adsorption based solution to improve the quality of gasoline and purification of landfill gas and ethylene.

In the present work, adsorption experiments were performed using Sílica Xerogels and Hybrid Sílica Xerogels with different percentages of fenil groups. These were synthesized at different pH values by the sol-gel method. To understand whether these materials can be successfully used to separate the aforementioned systems and be a part of the solution for industrial separation process, a characterization of the adsorption properties was made. A study of the distribution of microporosity was also performed, using a method based on the Dubinin-Radushkevich equation integral.

Adsorption measurements of the systems Carbon Dioxide/Methane, Ethylene/Ethane and n-Hexane/3-Methylpentane/2,2-Dimethylbutane were conducted through volumetry at high pressures and microbalance gravimetry. For the pair CO_2/CH_4 , all the samples studied, Sílica Xerogels and Hybrid Sílica Xerogels, showed selectivity for CO_2 . For the pair $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, only the Sílica Xerogel samples showed significant selectivity for Ethylene. At last, for the pair of hexane isomers, despite that the most valuable result was to separate the most branched isomer 2,2-Dimethylbutane from the less branched ones, the total separation of linear isomer n-Hexane from branched isomers was accomplished by sample XG12, with a good adsorbed quantity difference at 75 Torr, in comparison with materials found in literature. The Hybrid Sílica Xerogels did not showed significant selectivity for the vapours system

The Sílica Xerogel sample XG1 demonstrated high selectivity for the systems CO_2/CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, showing it can be a promising material to industrial separation processes in comparison with various materials found in literature.

Key-words: Adsorption, Biogas, Ethylene, Purification, Xerogels

Índice

1. Introdução	1
1.1. Interesse comercial e problemática dos sistemas	2
1.1.1. Sistema de Isómeros do hexano	2
1.1.3. Sistema CO ₂ /CH ₄	4
1.1.4. Sistema C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	6
1.2. Materiais sintetizados a partir do método de Sol-Gel	7
1.2.1. Materiais híbridos	8
1.3. Xerogeis de Sílica e Xerogeis Híbridos de sílica	8
2. Materiais e Métodos	9
2.1 Características: Gases e vapores	9
2.2. Materiais	10
2.3. Métodos experimentais	13
2.3.1 Adsorção de gases ou vapores	13
2.3.2. Volumetria de adsorção a pressões elevadas	16
2.3.3. Gravimetria de adsorção com microbalança	17
2.3.4. Espetroscopia de infravermelho por refletância difusa	18
2.4. Métodos de cálculo	19
2.4.1. Cálculo da distribuição de microporos – Método baseado no integral da equação de Dubinin-Radushkevich (DR)	19
2.4.2 Cálculo da seletividade dos sistemas estudados por volumetria de adsorção a pressões elevadas	20
3. Discussão de resultados	21
3.1. Estudo da Distribuição de microporos	21
3.1.1. Xerogeis de Sílica	21
3.1.2. Xerogeis Híbridos de Sílica	23
3.2. Adsorção de CO ₂ /CH ₄ e C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ por volumetria de adsorção a pressões elevadas	26
3.2.1. Xerogeis de Sílica	26
3.2.2. Xerogeis Híbridos de Sílica	28
3.3. Espetroscopia de infravermelho por refletância difusa	30
3.4. Seletividade	32
3.5. Capacidade de regeneração	35
3.6. Adsorção de isómeros do hexano por gravimetria de adsorção com microbalança	36
3.6.1. Xerogeis de Sílica	36
3.6.2. Xerogeis Híbridos de Sílica	38

4. Materiais para a separação dos sistemas de gases e vapores	39
4.1. Sistema CO ₂ /CH ₄	39
4.2. Sistema C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	41
4.3. Sistema de Isómeros do hexano	43
5. Conclusão	46
6. Bibliografia	48

Índice de Figuras

Figura 1.1- Produção de energia elétrica com origem em Biogás nos últimos anos em Portugal ²⁰	4
Figura 1.2- Esquema ilustrativo do método sol-gel	7
Figura 2.1- Esquema de Procedimento de síntese das amostras	10
Figura 2.2- Classificação de isotérmicas pela IUPAC.....	14
Figura 2.3- Esquema da estrutura de volumetria a pressões elevadas	16
Figura 2.4- Linha de adsorção com microbalança	17
Figura 3.1- Estudo da distribuição de microporosidade das amostras de Xerogeis de Sílica	21
Figura 3.2- Estudo da distribuição da microporosidade das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte A.	24
Figura 3.3- Estudo da distribuição da microporosidade das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte B.....	25
Figura 3.4- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ nas	26
Figura 3.5- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ nas amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte A.	28
Figura 3.6- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ e C ₂ H ₄ nas	29
Figura 3.7- Espectro de Infravermelho das amostras XG1 e C.	30
Figura 3.8- Normalização do espectro de Infravermelho das amostras C e XG1 entre 2000 cm ⁻¹ e 400 cm ⁻¹	31
Figura 3.9- Estudo da seletividade das amostras para os sistemas de gases CO ₂ /CH ₄ e C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ , parte A.	33
Figura 3.10- Estudo da seletividade das amostras para os sistemas de gases CO ₂ /CH ₄ e C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ , parte B.....	34
Figura 3.11- Estudo da capacidade de regeneração das amostras XG1 e G	35
Figura 3.12- Estudo de adsorção de isómeros de hexano através de	36
Figura 3.13- Estudo de adsorção de isómeros de hexano através de técnica gravimétrica nas amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica	38

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Composição do Gás natural e Biogás ²⁷	5
Tabela 2.1- Características dos vapores estudados	9
Tabela 2.2- Características e proveniência dos gases estudados ³⁴	9
Tabela 2.3 - Características das amostras de Xerogeis de Sílica	11
Tabela 2.4- Características das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica	12
Tabela 4.1- Materiais estudados para a separação do sistema de gases CO ₂ /CH ₄ , parte A	40
Tabela 4.2- Materiais estudados para a separação do sistema de gases CO ₂ /CH ₄ , parte B	41
Tabela 4.3- Materiais estudados para a separação do sistema de gases C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ , parte A.....	42
Tabela 4.4- Materiais estudados para a separação do sistema de gases C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ , parte B	43
Tabela 4.5- Materiais estudados para a separação do sistema de gases isômeros do hexano, parte A	44
Tabela 4.6- Materiais estudados para a separação do sistema de gases isômeros do hexano, parte B	45

Lista de Abreviaturas

CO₂- Dióxido de Carbono

CH₄- Metano

C₂H₆- Etano

C₂H₄- Etileno

n-HEX- n-hexano

3MP- 3-metilpentano

22DMB- 2,2-Dimetilbutano

C₂- Etileno e etano

C₃- Propileno e propano

C₄- Butadieno

MOF- do inglês ‘*Metal Organic Framework*’

I_w - Índice de Wobbe

TEOS- Tetraetilortosilicato

PhTEOS- Trietilfenilortosilicato

PILCs – do inglês “*Pillared Interlayered Clays*”, argilas com pilares

DRIFT – do inglês “*Diffuse Reflectance by Infrared Fourier Transform*” refletância difusa com transformada de Fourier

BET – Brunauer, Emmett, Teller

E_0 - Energia característica

L - Largura do poro

K - Constante de Henry

C₁, C₂, C₃- Coeficientes de virial

G - Energia de Gibbs

S - Seletividade

1. Introdução

As relações entre recursos naturais, crescimento populacional e desenvolvimento representam há muito tempo um objeto de preocupação social e de investigação científica.

Os recursos energéticos são o foco dos interesses da atualidade¹. Como consequência da expansão do meio urbano-industrial e do crescimento populacional, houve o aumento exponencial da procura energética. Todas as atividades praticadas hoje em dia requerem o gasto de algum tipo de energia e existem várias formas de produção, distribuição e consumo tanto de combustíveis como de energia elétrica.

O enfoque da energia como uma necessidade básica surge fundamentalmente em sectores importantes da economia, representados pelos grandes consumidores e por empresas energéticas. Estes dependem de uma forma evidente da produção, compra ou venda de energia, refletindo valores baseados na relação oferta/procura. Esta questão energética gera debates sobre o consumo, mudanças climáticas, recursos naturais e a segurança económica, social e energética dos países mais desenvolvidos.

Nas últimas décadas, os conceitos de poluição ambiental, desenvolvimento sustentável e recursos naturais têm sido muito divulgados e ganharam grande importância mundial².

O problema energético implica diretamente uma questão de sustentabilidade ambiental³. Idealmente, deve atingir-se um equilíbrio entre as atividades e taxas de emissão das mesmas, prejudiciais ao ambiente, e a capacidade de recuperação do ecossistema. Todos os processos industriais e formas de obtenção e distribuição de energia com ênfase na conservação de energia e uso de fontes renováveis devem conduzir ao objetivo de proteger o ambiente e a natureza de agressões antrópicas.

O desenvolvimento do sistema urbano existente é ecologicamente insustentável e inviável a longo prazo. Logo, mudanças no perfil de produção e consumo de energia são incontornáveis. Contudo existem muitos interesses, principalmente económicos, que adiam possíveis soluções. Os esforços para aumentar a eficiência energética e a reciclagem de materiais são considerados passos iniciais em direção a uma redefinição do desenvolvimento e do bem-estar da sociedade e ecossistema como um todo.

Para diminuir os custos de produção de gases e misturas, da sua purificação ou separação de componentes considerados contaminantes, e assim aumentar a eficiência dos mesmos, a adsorção tem vindo a ocupar um papel determinante^{4,5}. A investigação científica foca-se em descobrir e desenvolver materiais não só com baixo custo de produção como eficientes, que possam ser facilmente aplicados em processos industriais de grande escala.

Os sistemas de gases e vapores utilizados como base de estudo neste trabalho têm muito interesse comercial para a indústria química e petroquímica^{3,6,7}. São componentes de extrema importância para a produção e distribuição de energia e para a produção de materiais hoje em dia muito vulgares e com diversas aplicações. Este trabalho prático foca três temas, nomeadamente o aumento da qualidade da gasolina, a purificação do Biogás e a purificação do Etileno. A investigação na área de adsorção centra-se assim em estudar materiais com características que potencializem as vantagens da mesma tendo em conta a sua área superficial, porosidade, estrutura, diâmetro dos canais e cavidades e a afinidade com o adsorvato de interesse, com o objetivo de obter materiais com alta capacidade adsorção e ao mesmo tempo com elevada seletividade para a separação de moléculas específicas no caso de misturas de gases.

1.1. Interesse comercial e problemática dos sistemas

1.1.1. Sistema de Isómeros do hexano

A indústria petroquímica tem procurado soluções para maximizar a eficiência energética aumentando a qualidade da gasolina. O parâmetro de qualidade da gasolina mais crítico refere-se precisamente às suas características antidetonantes, o índice de octano ou octanagem mede a sua qualidade e rendimento com base na sua resistência à compressão do motor.⁸ O Índice de octano é definido como uma escala de detonação de um certo combustível em comparação com a detonação de dois combustíveis de referência: n-heptano como referência de índice de octano zero (0) e iso-octano como referência de cem (100). Quando este é alto, a combustão ocorre como uma explosão suave ao longo do cilindro em vez de uma detonação, melhorando o desempenho do motor e evitando o desgaste das peças.

A fração de nafta leve produzida por destilação fracionada é uma das principais fontes de produção de gasolina, tendo uma composição 90% de parafinas. Os componentes maioritários são hidrocarbonetos C₅ e C₆ com número de octano relativamente baixo. Atualmente são produzidos em média dois milhões de barris de hexano e pentano por dia.⁹

De modo a aumentar o índice de octano pode utilizar-se a reforma catalítica e o craqueamento catalítico, dois processos que transformam parafinas em hidrocarbonetos com maior octanagem. O processo de reforma catalítica transforma cicloparafinas em hidrocarbonetos aromáticos leves (maioritariamente benzeno, tolueno e xilenos), enquanto que o processo de craqueamento catalítico converte parafinas em olefinas leves (etileno, propileno, etc.). Estes dois tipos de moléculas têm maior índice de octano do que as parafinas e cicloparafinas.¹⁰

A presença destas moléculas, apesar do evidente aumento da qualidade da gasolina, apresenta uma ameaça para o meio ambiente pela sua toxicidade. Por esta razão é necessário reduzir as emissões deste tipo de compostos e consequentemente diminuir a sua percentagem na composição da gasolina. Esta limitação irá diminuir o índice de octano da gasolina.

Como solução utilizou-se o processo de Isomerização de nafta leve – *Hysomer* - realizado pela Shell, em Itália, que permite aumentar o índice de octano sem aumentar negativamente o impacto ambiental¹¹. O processo converte hidrocarbonetos de cadeia linear nos seus isómeros de cadeia ramificada sofrendo uma reestruturação sem alterar a sua massa molecular. Através desta conversão o heptano (referência de índice de octano zero) pode transformar-se num dos seus isómeros, alguns dos quais com índice de octano superior a cem como o isómero 2,2,3-trimetilbutano.¹⁰ Com este processo conseguia-se aumentar o índice de octano de 10 a 12 pontos conseguindo atingir um total de 70-82. Apesar desse aumento, a mistura final ainda contém hidrocarbonetos com baixo número de octano como n-hexano e n-pentano, sendo assim vantajoso utilizar adsorventes para o processo de separação dos isómeros de maior interesse.

O Processo de Isomerização Total foi um dos primeiros processos e com maior sucesso a implementar o fenómeno de adsorção em processos industriais. O seu sucesso provém por parte da unidade integrada de separação por tamanho molecular realizada pelo Zeólito 5A, que tem a capacidade de separar totalmente parafinas lineares de ramificadas. Contudo, a mistura resultante do processo *TIP* contém ainda moléculas com índice de octano baixo.¹²

Uma separação eficiente por adsorção é considerada um desafio dado que as moléculas envolvidas são quimicamente inertes e têm polarizabilidades muito semelhantes, o que reduz a sua diferenciação à sua

forma e tamanho. A sua separação depende da geometria do material, da facilidade de acesso e do diâmetro do poro e de forças de Van Der Waals. Todos estes parâmetros vão definir a seletividade do material para cada isômero da mistura, variando a quantidade adsorvida ou o tempo de retenção numa coluna de separação. Portanto é necessário encontrar um processo e material que consiga isolar as moléculas de maior interesse para assim atingir um aumento no índice de octano, apenas com os isômeros mais ramificados.

Durante as últimas décadas têm sido investigados vários materiais para este fim como Zeólitos ZSM-5 com diferentes SAR's ^{13,14}, Zeólito BETA H⁺¹⁵, MOF UiO-66(Br, NH₂, NO₂)¹² e outros MOFS com propriedades e constituintes diferentes.^{16,17,18}

1.1.3. Sistema CO₂/CH₄

Uma das principais preocupações com origem no aumento da população mundial traduz-se no aumento de lixo orgânico que dá origem a gases de efeito de estufa. Outra das grandes preocupações é a escassez de combustíveis fósseis que é hoje em dia um tema incontornável. Devido à contínua exploração de recursos fósseis limitados, é necessário o desenvolvimento de recursos alternativos de energia.

A solução encontra-se na utilização dos gases libertados pela decomposição dos resíduos orgânicos para a produção de energia. A implementação de biomassa como fonte de energia renovável oferece soluções para os dois problemas mencionados, diminui a exploração de combustíveis fósseis e diminui também a emissão de gases com efeitos nocivos para a atmosfera. De entre os combustíveis derivados da biomassa, o biogás tem sido explorado como fonte de energia para eventual substituição do Gás natural. Este é maioritariamente utilizado para cogeração (produção de energia elétrica combinada com produção de calor). As tecnologias para a produção de eletricidade com biogás são por exemplo motores de combustão interna, turbinas e microturbinas a gás.¹⁹ Na última década em Portugal, a produção anual de energia elétrica com origem no Biogás tem vindo a aumentar (figura 1.1).

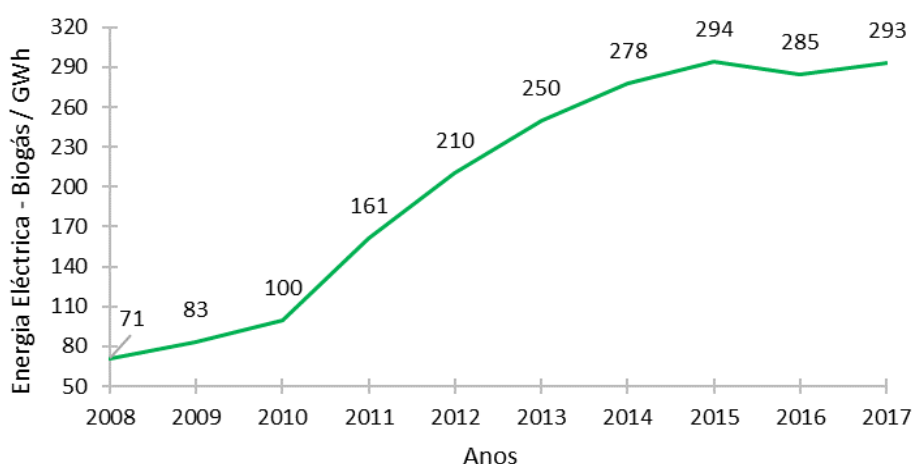


Figura 1.1- Produção de energia elétrica com origem em Biogás nos últimos anos em Portugal²⁰

O Biogás é constituído essencialmente por metano (combustível) e dióxido de carbono, produzido a partir da decomposição de matéria orgânica por bactérias em meios anaeróbios. Os aterros sanitários, as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) e os resíduos da indústria alimentar e agropecuária são as principais fontes para a produção de biogás.²¹ Este tem a vantagem de ser uma fonte de energia amiga do ambiente e tem capacidade para substituir outras fontes de energias rurais como a madeira, propano e carvão.

O índice de Wobbe (I_w) é utilizado para a classificação de combustíveis.²² É uma relação entre o poder calorífico e a densidade relativa. É uma medida do conteúdo energético de um gás, medido com base no seu poder calorífico por unidade de volume à pressão e temperatura padrão. A importância do índice de Wobbe está associada à possível utilização de diferentes gases para uma mesma aplicação ou para um mesmo queimador, utilizado assim como indicador da interoperabilidade de equipamentos.

Para uma útil e vantajosa utilização do Metano como combustível através do Biogás como substituinte do Gás natural, é necessário uma limpeza e purificação para remover espécies contaminantes de modo

a evitar corrosão ou danos em equipamentos de armazenamento ou transporte, nomeadamente através das condutas de Gás natural a longas distâncias. Para além disso, a remoção de CO₂ é crítica dado que a sua presença diminui o poder calorífico do Biogás, tornando economicamente inviável a compressão e o transporte do mesmo. A purificação do Biogás é então crucial para expandir a sua gama de aplicações. Com efeito, para uso doméstico, o gás Metano tem de apresentar 97% de pureza. Após a remoção de CO₂ o seu poder calorífico aproxima-se ao do Gás Natural.

Actualmente realiza-se a purificação de biogás através de métodos de absorção, utilização de solventes orgânicos, separação por membranas, destilação criogénica e adsorção, nomeadamente *Pressure Swing Adsorption (PSA)* utilizando carvão ativado como adsorvente.^{23,24} A tecnologia de *Pressure Swing Adsorption (PSA)* tem ganho muita atenção pelo baixo gasto energético e investimento de capital, especialmente em relação à separação de CO₂/CH₄.^{4,25,26} A purificação por adsorção depende inteiramente da eficiência dos adsorventes utilizados, o que torna indispensável o desenvolvimento de materiais de diferentes naturezas e estruturas.

Na tabela 1.1 estão apresentadas as composições do Gás natural e do Biogás, a composição do último varia consoante a sua proveniência.

Tabela 1.1- Composição do Gás natural e Biogás ²⁷

Composição (%mol)	Gás Natural	Biogás
Metano	70-90	40-75
Etano/Propano/Butano	0-20	-
Dióxido de Carbono	0-8	15-60
Azoto	0-5	Vestígios
Sulfeto de hidrogênio	0-5	0.0005-2
Oxigénio	0-0,2	Vestígios
Água	-	0-10
Amoníaco, Monóxido de Carbono	-	Vestígios
Gases raros	Vestígios	-

A purificação do Biogás é um processo com múltiplos passos, depois de se realizar a remoção da Água, Sulfeto de hidrogênio, Amoníaco e de todos os contaminantes é necessário remover o CO₂ para obter uma qualidade suficiente de acordo com o Índice de Wobbe (I_w)²⁸. Aquando da remoção do CO₂, a densidade relativa diminui e o poder calorífico aumenta, aumentando assim o Índice de Wobbe. Após o processo de purificação, o produto final é designado por Biometano e é constituído por 95-97% CH₄ e 1-3% CO₂²⁸. O poder calorífico do Biogás em estado cru é de 22 000/25 000 kJ/m³ e aumenta para 39 000 kJ/m³ após a remoção de CO₂³.

1.1.4. Sistema C₂H₄/C₂H₆

Olefinas leves como etileno e propileno são importantes matérias primas para a indústria química, nomeadamente para a produção de borrachas, plásticos, componentes combustíveis e outros produtos químicos valiosos.

A destilação criogénica é ainda hoje o processo pioneiro utilizado para separar a maioria dos produtos derivados da nafta. As colunas para a separação de olefinas de parafinas com componentes C₂, C₃, C₄ estão entre as aplicações de destilação mais dispendiosas na indústria de refinação de petróleo. A separação de olefinas/parafinas constitui quase 7% da procura energética total em processos de destilação dos Estados Unidos.²⁹

Quanto mais pequenas são as moléculas de interesse para separação, maior a energia consumida pelo processo de separação. Para além disso, a pequena diferença dos seus pontos de ebulição (olefinas/parafinas) requer grande investimento na parte de implementação da estrutura e tecnologia para a separação, que é realizada por uma torre de destilação criogénica com mais de 150 pratos para atingir os níveis de pureza desejados.²⁹ Numa fábrica de produção de etileno, onde o etano é retirado, a mistura de alimentação é já essencialmente etano e etileno sem contaminações significativas. A energia consumida desta destilação representa até 85% do custo total do processo de produção de etileno³⁰, justificados pelo alto consumo de energia que é necessário para separar etileno de etano. Apesar do fiável tradicional processo, o aumento da procura de olefinas leves e o custo energético envolvido faz nascer a necessidade de procurar alternativas e sistemas de separação mais sustentáveis.

A separação por adsorção é então uma alternativa mais sustentável em termos de baixo custo energético e processos económicos. Um componente pode ser seletivamente adsorvido num leito fixo de partículas adsorventes, enquanto um outro não fica retido ou fica menos tempo retido. O componente adsorvido pode mais tarde ser recuperado por *Temperature Swing Adsorption (TSA)* ou *Pressure Swing Adsorption (PSA)* quando se realiza a regeneração do material adsorvente.³¹ Através destes dois processos, a separação é conseguida à temperatura ambiente sem necessidade de compressão para o arrefecimento das misturas de gases, ao contrário da destilação criogénica.

A separação por adsorção é uma alternativa muito apelativa e existem vários adsorventes que demonstram uma adsorção seletiva para este fim. Apesar de ser um processo alternativo vantajoso e que reduz custos de procedimento, a sua utilização não é considerada rentável porque a maioria dos materiais adsorvem preferencialmente etileno em vez de etano. Isto implica um passo adicional de desadsorção, normalmente utilizando um gás inerte ou aplicando vácuo, para obter a pureza pretendida pela indústria petroquímica e complica a tecnologia para o processo de adsorção fazendo com que a sua implementação seja menos economicamente atrativa. Por outro lado, se um adsorvente específico adsorver preferencialmente etano, o etileno puro pode ser obtido diretamente durante o passo de adsorção o que torna o processo mais simples e menos dispendioso. Comparativamente aos materiais que adsorvem preferencialmente etileno, os que adsorvem preferencialmente etano estão em grande minoria.

São esperados grandes avanços em relação à separação de etileno/etano com a descoberta de novos adsorventes com preferência para o etano em vez de etileno. Os adsorventes mais comuns como os zeólitos tendem a adsorver preferencialmente etileno^{32,33}. De facto, as dimensões moleculares das duas moléculas são semelhantes, a polarizabilidade é sensivelmente mais alta para o etano (3,9 Å³) do que para o etileno (3,5 Å³), contudo o momento quadrupolar do etileno é consideravelmente maior do que o do etano³⁴.

1.2. Materiais sintetizados a partir do método de Sol-Gel

O método sol-gel é um método versátil que permite preparar materiais porosos com diferentes propriedades texturais e superficiais de um modo controlado. Este método tem sido utilizado na produção de cerâmicas, vidros e fibras. Sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolva uma solução ou um sol que passa por uma transição chamada sol-gel.³⁵ É um processo químico que consiste na produção de uma suspensão coloidal de partículas sólidas (isto é, com dimensões entre 1 e 100 nm) num líquido (sol) e seguidamente na formação de uma rede sólida tridimensional, sendo esta rede ocupada intrinsecamente por um solvente (gel). No método sol-gel os precursores para a preparação da suspensão coloidal consistem num metal ou um elemento metaloide rodeado por vários ligandos. Como por exemplo, precursores comuns para óxido de alumínio inorgânicos como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e orgânicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Os alcóxidos são a classe de precursores mais utilizada para a investigação do método de sol-gel. O método de sol-gel é constituído seguintes etapas: reações de hidrólise, reações de condensação, aquecimento, secagem e densificação (esta última etapa realiza-se quando é necessário ou se pretende obter um material mais estável).³⁶

O processo da preparação do sistema sol tem como passos principais a hidrólise de um precursor e condensação das espécies hidrolisadas para formar a suspensão coloidal. A transição sol-gel inicia-se com a formação de agregados sólidos por reações de condensação entre os coloides que crescem até que se estendem por toda a fase sol. Nesta fase o sistema passa a apresentar um comportamento elástico aumentando a viscosidade e vai se formando uma rede sólida porosa constituída por um esqueleto tridimensional num meio líquido, denominado gel.

No que diz respeito à remoção do solvente, quando a secagem é conduzida por evaporação normal da suspensão coloidal, é provocada uma pressão capilar que faz com que a rede do gel se “encolha”. Portanto quando a secagem é realizada sob condições normais de temperatura e pressão atmosféricas obtém-se um xerogel, quando é realizada acima da pressão e temperatura crítica obtém-se um aerogel (figura 1.2). As propriedades físicas (área superficial, tamanho médio dos poros e a sua distribuição) de um xerogel dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel, como a concentração dos alcóxidos, condições de secagem e aquecimento, pH e do tipo de solvente.³⁷

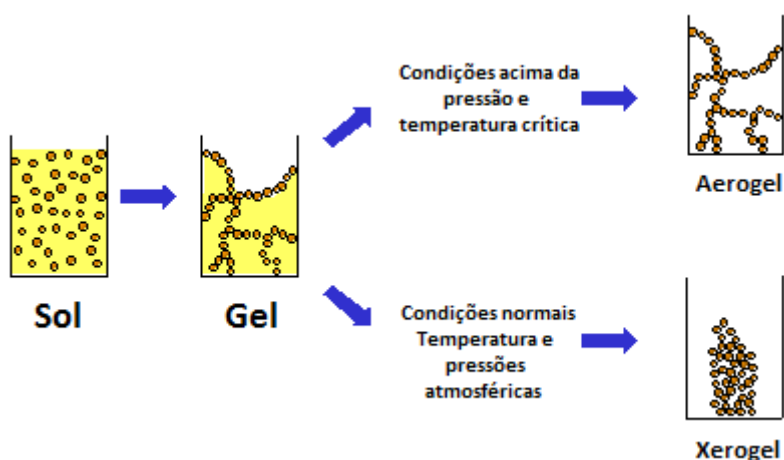


Figura 1.2- Esquema ilustrativo do método sol-gel

O método sol-gel apresenta a seu favor várias vantagens em relação a outros métodos de síntese mais dispendiosos, com maior número de passos e temperaturas de aquecimento muito mais elevadas³⁸. Estas podem significar que para uma fábrica de produção em grande escala este método seria mais proveitoso.

São várias as motivações para o interesse no método sol-gel como as baixas temperaturas de processamento que reduzem para o mínimo a degradação do material pelo efeito da temperatura. Este método proporciona a obtenção de pós com elevada pureza, homogeneidade química, e materiais nanocristalinos.^{38,37} Permite ainda controlar o tamanho da partícula e do poro, a velocidade das reações de hidrólise e condensação e a química superficial do material através da modificação dos precursores. As condições de temperatura que o método sol-gel utiliza oferecem a oportunidade de produzir materiais híbridos pela introdução de moléculas orgânicas a temperaturas a que estas conseguem ter estabilidade.³⁹

1.2.1. Materiais híbridos

Os materiais híbridos são materiais obtidos pela combinação adequada de componentes orgânicos e inorgânicos a nível molecular. Esta combinação confere ao material características e propriedades especiais e inusitadas que não estão presentes nos seus componentes individuais, propriedades como a funcionalidade e versatilidade dos componentes orgânicos e a estabilidade térmica, mecânica e estrutural dos componentes inorgânicos. Portanto, estes materiais surgem como uma alternativa para suprir as limitações dos materiais ditos convencionais, ou seja, materiais orgânicos ou inorgânicos nas suas formas puras. A possível combinação seletiva de componentes com certas e determinadas características abre novas oportunidades para a investigação direcionada na área da química, física e materiais³⁹. Estes representam uma classe de materiais em grande crescimento atualmente e com uma vasta gama de aplicação, dentre elas a utilização como membranas para separação de gases, transporte de fármacos, materiais de revestimento, sistemas óticos, remoção de cátions metálicos, catalisadores e sensores e dispositivos electroquímicos.^{40,41,42,43,44,45,46}

1.3. Xerogeis de Sílica e Xerogeis Híbridos de sílica

Neste trabalho estudaram-se várias amostras de xerogéis de sílica compostos por tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e xerogeis híbridos de sílica compostos por diferentes rácios de tetraetilortosilicato (TEOS) e trietilfenilortosilicato (PhTEOS) anteriormente sintetizados^{36,47} a diferentes valores de pH com o objetivo de compreender a influência desses parâmetros e das suas características estruturais no seu comportamento de adsorção em relação aos sistemas de gases de interesse e se se encontram dentro das alternativas promissoras para a aplicação em sistemas de separação de gases. O resumo do procedimento da síntese das amostras está representado na figura 2.1.

2. Materiais e Métodos

2.1 Características: Gases e vapores

Nas seguintes tabelas (tabela 2.1 e 2.2) estão descritas as principais e mais relevantes características para a separação dos gases e vapores que foram estudados neste trabalho.

Tabela 2.1- Características dos vapores estudados




Vapor	Estrutura	Temperatura de Ebulição ⁴⁸ °C	Temperatura de Ignição ⁴⁹ °C	Índice de Octano ⁵⁰	Diâmetro Cinético ⁵¹ (Å)
n-Hexano		68.7	225	24	4.3
3-Metilpentano		63.3	278	74.5	5.0
2,2-Dimetilbutano		49.7	405	91.8	6.2

Tabela 2.2- Características e proveniência dos gases estudados³⁴

Gases	Temperatura de Ebulição (°C)	Temperatura Crítica (°C)	Polarizabilidade (Å ³)	Diâmetro Cinético (Å)	Marca
Dióxido de Carbono	-78,5	31,1	1,9	3,3	Criolab
Metano	-161,4	-82,5	2,6	3,8	Air Liquide Alpha Gaz
Etano	-88,6	32,1	3,9	3,8	Air Liquide Alpha Gaz
Etileno	-103,7	9,7	3,5	3,9	Gasin

De uma forma geral, a adsorção de gases e vapores por parte de um material é influenciada pelas características apresentadas. A temperatura crítica pode influenciar a adsorção na medida em que quanto menor for a temperatura crítica maior é o afastamento entre as moléculas de gás logo existe uma menor concentração volúmica e consequentemente a superfície do material está em contacto com um menor número de moléculas. Em relação à polarizabilidade, quanto maior for este valor mais intensas são as possíveis interações de van der Waals importantes para o processo de adsorção física. Por último, quanto maior for o diâmetro cinético de uma molécula menor o percurso livre médio da mesma logo a superfície do material está em contacto com mais moléculas de gás. O diâmetro cinético é muito importante para a adsorção por exclusão de tamanho de partículas, tendo em conta a largura dos poros do material a que

o gás pode ou não ter acesso. Para além disto, uma molécula de gás difunde-se mais rapidamente quanto mais pequena for fazendo com que esta tenha mais facilidade de acesso a todos os tipos de poros, incluindo os mais estreitos.

2.2. Materiais

Os materiais estudados neste trabalho foram anteriormente sintetizados.^{36,47} O seu procedimento apresenta-se esquematizado na figura 2.1.

As três amostras de Xerogeis de Sílica apenas com TEOS foram sintetizadas a pH 2,5 e 4,5 e à temperatura de 60 °C, variando as relações molares de Etanol e Água (tabela 2.3).

As três séries com três amostras cada de Xerogeis híbridos de sílica foram sintetizadas a pH 4,5 com 15%, 20% e 25% de PhTEOS; a pH 10 com 30%, 40% e 50% de PhTEOS e a pH 10 com presença de catalisador NH_4F com 30%, 40% e 50% de PhTEOS^{36,52}. A relação molar de Precursores:Etanol:Água das amostras sintetizadas a pH 10 foi de 1:6:6, e para as amostras sintetizadas a pH 4,5 foi de 1:4,75:5,5. As três séries foram sintetizadas à temperatura de 120 °C e 60 °C. Todas as amostras sofreram uma secagem à temperatura e pressão atmosférica e por isso obtiveram-se Xerogeis.

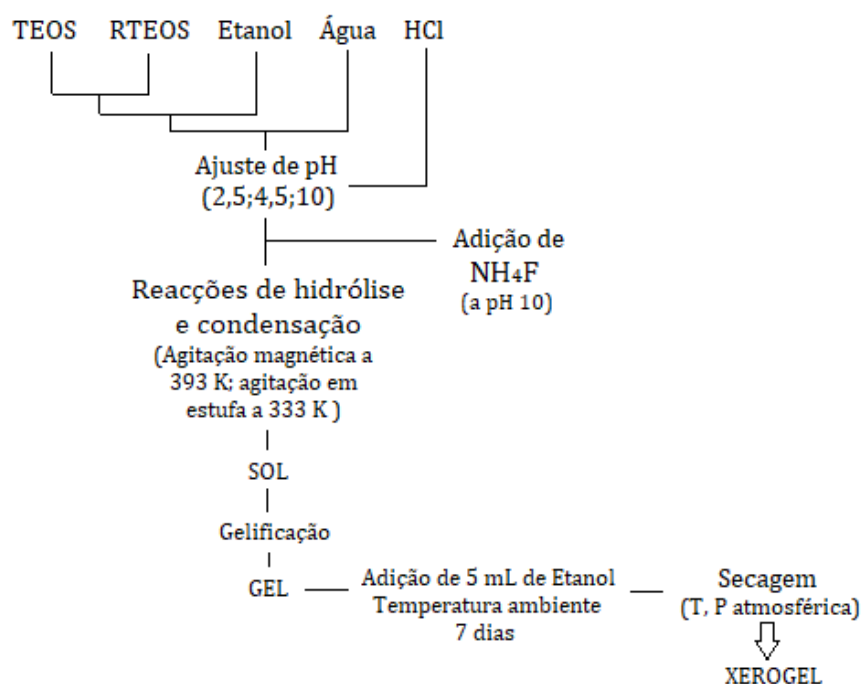


Figura 2.1- Esquema de Procedimento de síntese das amostras

As seguintes tabelas apresentam as características e descrição das amostras de Xerogeis de Sílica (tabela 2.3) e Xerogeis Híbridos de Sílica (tabela 2.4), obtidas a partir do estudo das amostras por isotérmicas de N_2 a -196 °C e de CO_2 a 0 °C e cálculos adicionais³⁶. As áreas superficiais dos materiais adsorventes foram calculadas através do método BET (aplicado aos dados de adsorção de N_2 a -196 °C) e através do método Dubinin-Radushkevich-DR (aplicado aos dados de adsorção de CO_2 a 0 °C).

Tabela 2.3 - Características das amostras de Xerogeis de Sílica

Amostra	Descrição	Condições de Síntese		Área específica (m ² /g)		Volume Poroso Total (cm ³ /g)
		Etanol:TEOS	Água:TEOS	a(BET) (N ₂)	a(DR) (CO ₂)	
XG1	TEOS 100%					
	Amostra ultramicroporosa pH 2,5	4,75	5,5	-	478	0,167
XG12	TEOS 100% pH 4,5	4,75	5,5	648	395	0,385
XG15	TEOS 100% pH 4,5	2,25	2,5	674	303	0,697

Tabela 2.4- Características das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica

Amostra	Descrição	Área específica (m ² /g)		Volume total de poros (cm ³ /g)	Volume meso	V microporos (cm ³ /g)	
		a(BET) (N ₂)	a(DR) (CO ₂)			v(DR) (N ₂)	v(DR) (CO ₂)
A	PhTEOS 15% TEOS 85% pH 4,5	451	-	0,305	0,137	0,168	-
B	PhTEOS 20% TEOS 80% pH 4,5	203	242	0,088	0,001	0,085	0,097
C	PhTEOS 25% TEOS 75% pH 4,5	75	-	0,007	0,005	0,002	0,085
D	PhTEOS 30% TEOS 70% pH 10	245	147	0,458	0,129	0,097	0,059
E	PhTEOS 40% TEOS 60% pH 10	227	113	0,398	0,104	0,083	0,015
F	PhTEOS 50% TEOS 50% pH 10	209	95	0,395	0,081	0,080	0,038
G	PhTEOS 30% TEOS 70% pH 10 NH ₄ F (catalisador)	421	234	0,303	0,085	0,168	0,094
H	PhTEOS 40% TEOS 60% pH 10 NH ₄ F	179	199	0,101	0,017	0,080	0,080
I	PhTEOS 50% TEOS 50% pH 10 NH ₄ F	34	140	0,029	0,010	0,016	0,056

2.3. Métodos experimentais

2.3.1 Adsorção de gases ou vapores

Adsorção é uma ferramenta estabelecida para a caracterização textural de sólidos porosos e pós finos. É um processo espontâneo que ocorre quando a superfície de um sólido se encontra exposta a um gás ou vapor, sendo este um dos métodos mais utilizados na caracterização de materiais adsorventes. Qualquer superfície adsorve fisicamente, neste tipo de adsorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals. Este tipo de adsorção não é específico, é um processo rápido podendo prolongar-se por várias camadas. Ao contrário da adsorção química, que é um processo seletivo, estabelecendo-se ligações covalentes o que a torna um processo lento pois necessita de uma energia de ativação, encontrando-se limitado a uma monocamada⁵³.

Um dos conceitos de extrema relevância para compreender a adsorção por parte de um material é a sua área superficial. Muitos adsorventes de elevada área superficial são porosos, tornando-se útil compreender a distinção entre a superfície externa e interna. Considera-se a superfície externa aquela que envolve as partículas discretas ou aglomerados, sendo, no entanto, difícil de a definir precisamente, pois as superfícies sólidas raramente são isentas de irregularidades à escala atômica. A superfície externa inclui todas as proeminências e a superfície das fendas; a superfície interna compreende então as paredes de todas as fissuras, poros e cavidades que sejam acessíveis ao adsorvível⁵³. Visto que a acessibilidade dos poros pode depender do tamanho e da forma das moléculas de gás, a área e o volume contido pela superfície interna, determinados por adsorção de gases podem depender das dimensões das moléculas que se adsorvem.

No contexto da adsorção física, é conveniente classificar os poros de acordo com as dimensões das respetivas aberturas.^{53,54}

- (a) poros com larguras superiores a 50 nm são designados de macroporos;
- (b) poros com larguras entre 2 nm e 50 nm, são designados de mesoporos;
- (c) poros com larguras não superiores a 2 nm são designados de microporos.

A forma da isotérmica de adsorção depende não só da distribuição de tamanho de poro, mas também das dimensões moleculares da molécula de adsorvato. Assim, o parâmetro crítico não é o tamanho dos poros, mas a relação entre o tamanho do poro e o da molécula de adsorvato. Deste modo, a análise de isotérmicas de adsorção de diferentes moléculas num dado adsorvente gera um conjunto completo de informação para a caracterização da sua textura porosa.

A classificação da IUPAC, de 1985, estabeleceu seis tipos de isotérmicas de adsorção.⁵³ Contudo, nos últimos 30 anos foram identificados novos tipos de isotérmicas que se associam a estrutura de poros específicos e portanto deve usar-se como referência a classificação que se apresenta na figura 2.2.⁵⁴ Da simples observação de isotérmicas experimentais e associação com os vários tipos conseguem-se retirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

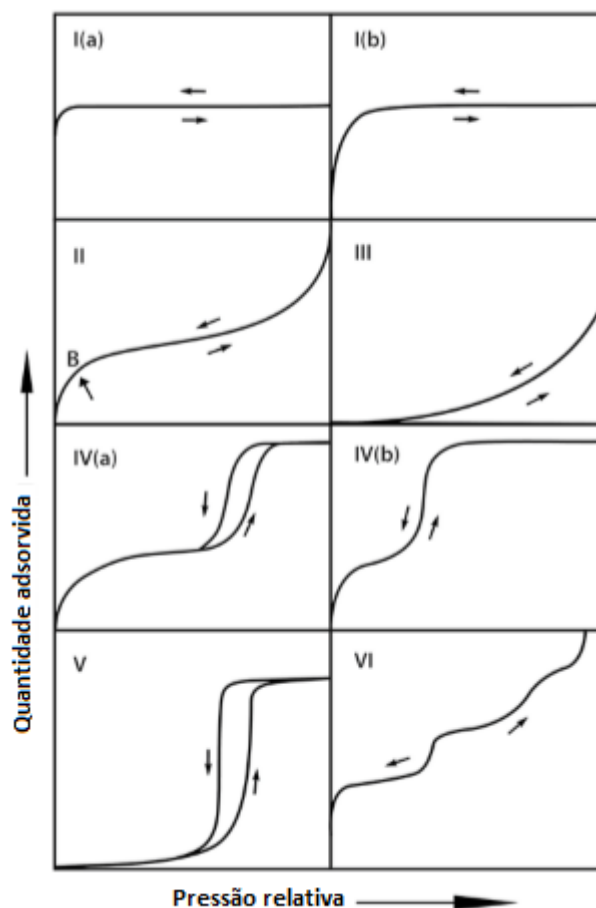


Figura 2.2- Classificação de isotérmicas pela IUPAC

As isotérmicas do Tipo I são côncavas relativamente ao eixo das pressões relativas, p/p^0 , e a quantidade adsorvida tende para um valor limite. Este tipo de isotérmicas são características de sólidos microporosos. O volume microporoso contribui mais para estabelecer o valor limite da quantidade adsorvida do que a área superficial do material. O aumento da quantidade adsorvida a baixas pressões é devido a interações adsorvente-adsorvato nos microporos de menor tamanho. O tipo de isotérmicas I(a) são características de materiais com microporos com menos de 1 nm de largura e o tipo I(b) de materiais com uma distribuição de microporos num intervalo maior de larguras e possivelmente pequenos mesoporos com larguras menores que 2,5 nm.

As isotérmicas do Tipo II apresentam um ponto de inflexão e são características de materiais não porosos ou que apresentem só macroporos. Estas isotérmicas traduzem mecanismos de preenchimento em monocamada-multicamada, sem restrições. O ponto B, no início da seção quase linear da isotérmica, corresponde ao preenchimento da monocamada e o início da formação das multicamadas.

As isotérmicas do Tipo III são convexas em relação a todo o eixo das pressões. Este tipo de isotérmicas não é muito comum, correspondendo a um mecanismo de adsorção em que interações gás-sólido são muito fracas, aumentando as interações uma vez adsorvidas as primeiras moléculas. Não apresentam um ponto de inflexão, pois o preenchimento multicamada começa ainda antes de a monocamada estar totalmente preenchida.

As isotérmicas do Tipo IV são características pelo seu ciclo de histerese, associado à condensação capilar nos mesoporos. A parte inicial destas isotérmicas é semelhante às do Tipo II possuindo também um patamar na zona das pressões relativas mais elevadas. No caso do Tipo IV(a) a condensação capilar

é acompanhada de uma histerese, isto acontece quando os poros atingem uma largura crítica limite que depende do sistema de adsorção da temperatura. O Tipo IV(b) estão associadas a materiais com mesoporos de larguras mais pequenas.

As isotérmicas do Tipo V, semelhantes ao Tipo III a baixas pressões são obtidas em alguns materiais mesoporosos, nos quais as interações gás-sólido são fracas.

As isotérmicas do Tipo VI representam uma adsorção em multicamada por patamares que se observa em alguns sólidos não porosos cuja superfície é muito homogênea. Cada patamar representando a adsorção completa de uma camada⁵⁴.

As áreas superficiais de materiais adsorventes são calculadas, frequentemente, através do método BET (aplicado aos dados de adsorção de N₂ a -196 °C). O modelo de S. Brunauer, P. H. Emmet e E. Teller (BET), proposto em 1938, teve como objetivo descrever quantitativamente a adsorção física de vapores e continua a ser o procedimento mais utilizado para avaliar materiais porosos. O modelo BET baseia-se no cálculo da capacidade da monocamada e apesar das suas limitações continua a ser o procedimento padrão recomendado pela IUPAC para a determinação de áreas superficiais^{54,55,56}.

2.3.2. Volumetria de adsorção a pressões elevadas

Isotérmicas de adsorção de gases foram realizadas através de uma linha de pressões elevadas, até cerca de 7,5 atm. Na Figura 2.3, é apresentado um diagrama da instalação experimental utilizada. A linha é constituída por um volume calibrado entre três válvulas ao qual está ligado o transdutor de pressão, que permite a leitura precisa da pressão imposta do gás em estudo. A válvula A está ligada à garrafa deste, a válvula B ao sistema de vácuo, composto pela bomba difusora e rotatória, que permite realizar o vácuo e a desgaseificação da amostra e finalmente a válvula C ligada à célula que contém o material adsorvente. O procedimento deste método consiste em medir a pressão que é imposta entre as três válvulas e, abrindo a válvula C, medir a pressão estabilizada quando o gás está em contacto com o material adsorvente. A célula está submersa num banho de água à temperatura de 25 °C para garantir e controlar as condições da experiência. Desta forma é medida a quantidade de gás adsorvido a uma determinada pressão e temperatura. A desgaseificação das amostras foi realizada 2,5 h à temperatura de 250 °C utilizando aproximadamente 100 mg de pó, com a utilização do sistema de vácuo.

O cálculo da quantidade de gás adsorvido foi realizado através da aplicação da equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema por calibração prévia. A quantidade adsorvida pode exprimir-se em diferentes unidades: moles, gramas, centímetros cúbicos a PTN ou em moles por grama de sólido, n^{ads} . As isotérmicas são apresentadas sob forma gráfica, representando n^{ads} (mmol/g) em função da pressão, $p(\text{bar})$.

Foram estudados, para efeitos de separação, os gases/sistemas: Etano/Etileno e Dióxido de carbono/Metano. As leituras de pressão foram efetuadas através de um transdutor de marca PFEIFFER SingleGauge. Utilizou-se uma bomba rotatória PFEIFFER VACUUM mod: DOU 5M, uma bomba difusora Balzers BFW 100 M e um banho termostatzado da marca Grant mod:GD120. Para os cálculos das quantidades adsorvidas utilizou-se uma equação do tipo virial.

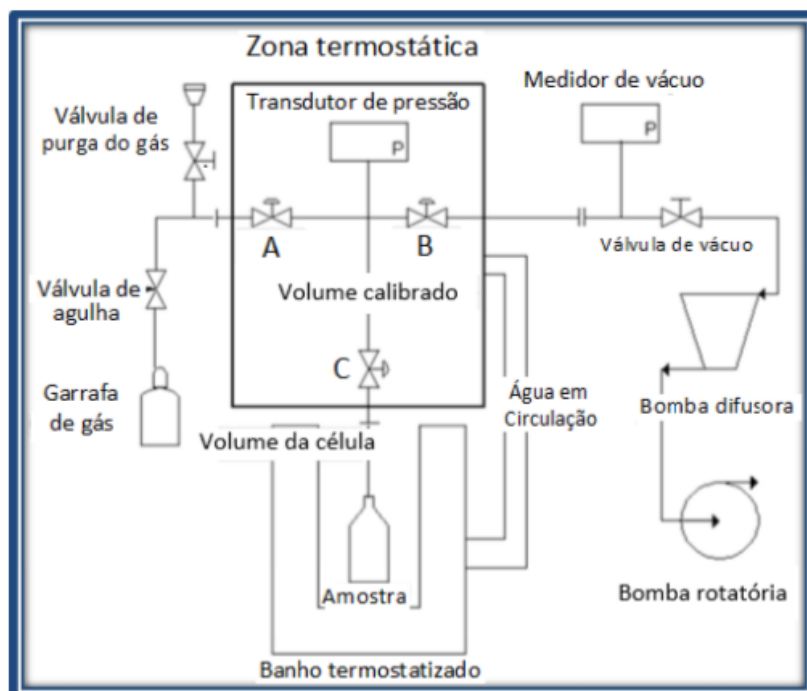


Figura 2.3- Esquema da estrutura de volumetria a pressões elevadas

2.3.3. Gravimetria de adsorção com microbalança

Através da técnica gravimétrica de adsorção com microbalança (C.I. Electronics) realizaram-se isotérmicas para estudar o diferente comportamento de adsorção das amostras em relação aos vapores n-hexano, 2,2-dimetilbutano e 3-metilpentano. Esta técnica é realizada através de uma linha com um sistema de vácuo composto por uma bomba difusora e rotatória, que permite realizar o vácuo e a degaseificação da amostra. As amostras, com uma massa de cerca de 50 mg, foram degaseificadas a vácuo a uma temperatura de 250 °C durante 2,5 h. Uma vez realizada a limpeza, procedeu-se à adsorção dos diferentes vapores até uma pressão de 80 Torr. As leituras de pressão foram realizadas através de um transdutor de pressão (Pfeiffer Vacuum CMR 262). A temperatura foi controlada a 25 °C usando um banho de água termostatzado (Grant Instrument GD-120). Apresenta-se na figura 2.4 a fotografia da linha de adsorção com microbalança.



Figura 2.4- Linha de adsorção com microbalança

2.3.4. Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa

A espectroscopia de infravermelho fornece informação sobre a composição dos materiais e, adicionalmente, sobre as mudanças estruturais provocadas pela adição dos grupos orgânicos na estrutura dos Xerogeis Híbridos de Sílica.

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica que se baseia na frequência específica de vibração (níveis vibracionais) dos átomos numa molécula ou mineral. Quando uma amostra é irradiada, a luz é absorvida seletivamente de acordo com a frequência específica de vibração (níveis vibracionais) das moléculas presentes, razão pela qual compostos com grupos químicos similares apresentam bandas de absorção características no IV, dando origem a um espectro. Um espectro de IV é sensível à composição química, substituição isomórfica, arranjos ou modificações estruturais. A região de infravermelho (IV) do espectro eletromagnético é geralmente dividida em três zonas, em relação à região do visível: longínquo ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), intermédio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e próximo ($4000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$). A Espectroscopia por Refletância Difusa aplica-se à região intermédia do espectro, podendo ser usada na caracterização direta e rápida de amostras sólidas.^{57,58}

Os ensaios foram realizados, usando um espectrofotómetro de Infravermelhos com transformada de Fourier da Nicolet 6700 FT IR, equipado com software de aquisição de dados OMNIC 7.2. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} e fazendo uma acumulação de 246 varrimentos. Todos os ensaios realizados usaram o KBr como material de referência. As amostras foram analisadas em pó, numa proporção de 1:4 (material: KBr).

2.4. Métodos de cálculo

2.4.1. Cálculo da distribuição de microporos – Método baseado no integral da equação de Dubinin-Radushkevich (DR)

Para estudar a distribuição de microporos dos Xerogeis de Sílica utilizou-se uma metodologia baseada diretamente no integral da equação de adsorção, dado que estes materiais têm uma distribuição de poros heterogênea sendo este método mais adequado do que o já conhecido método da equação *Dubinin–Radushkevich–Stoeckli* (DRS)⁵⁹.

O método tem em conta a relação entre a energia característica (E_0) e a largura do poro (L) para obter uma distribuição de microporos sem definir previamente o seu tipo (Gausiana, gama, etc) e utilizando todos os tamanhos de microporos para assim conseguir obter o melhor ajuste aos dados experimentais de caracterização das amostras. Parte-se do integral da equação de adsorção (equação 2.1) transformando-o numa equação correspondente à forma discreta da equação integral (equação 2.2):

$$w(A) = \int_0^{+\infty} \frac{dw_0}{dE_0} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] dE_0 \quad (2.1)$$

$$w(A) = \sum_{i=1}^m w_{0i} \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_{0i}} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

O método seguido do ajuste da equação 2.2 consiste em estabelecer uma matriz de vinte funções DR, fixando vinte valores de E_{0i} (para que se obtenham valores de L distribuídos entre 0.35 e 2.00 nm) e estimando assim os valores correspondentes de W_{0i} que minimizam os desvios aos valores experimentais. A partir da estimativa dos pares W_{0i}/E_{0i} , pode ser construída uma distribuição de W_0 e L usando a equação 2.3.

$$L(\text{nm}) = \frac{10,8 \text{ nm kJ/mol}}{E_0 - 11,4 \text{ kJ/mol}} \quad (2.3)$$

2.4.2 Cálculo da seletividade dos sistemas estudados por volumetria de adsorção a pressões elevadas

A seletividade ou factor de separação é um dos parâmetros mais importantes na escolha de um adsorvente adequado e particularmente relevante em casos de otimização de processos de separação de um dado sistema ou mistura de gases.

A partir do estudo de volumetria de adsorção a altas pressões, calculou-se a seletividade do material adsorvente para os sistemas de gases através dos dados das isotérmicas, a partir de uma metodologia proposta por Myers⁶⁰. Esta metodologia envolve a determinação da equação de estado para a energia livre de Gibbs de desadsorção do material adsorvente, ou seja, a energia mínima para que aconteça uma desadsorção completa do gás da superfície do adsorvente.

Para ajustar os dados das isotérmicas de adsorção realizadas, utilizou-se a seguinte equação de virial (equação 2.4):

$$p = \frac{n^{ads}}{K} \exp \left[C_1 n^{ads} + C_2 n^{ads^2} + C_3 n^{ads^3} \right] \quad (2.4)$$

Onde K é a constante de Henry, os parâmetros C_1 , C_2 , e C_3 são os coeficientes de virial, n^{ads} é a quantidade adsorvida em mmol/g e p a pressão em kPa.

Através da utilização desta equação foram encontrados os parâmetros K, C_1 , C_2 e C_3 para cada gás utilizando o programa *Origin*, para o material respetivo. De seguida foi definido um conjunto de pressões impostas para o gráfico da seletividade versus pressão e foram calculadas as quantidades adsorvidas do respetivo gás (n^{ads}) em função das pressões impostas, usando a função *SOLVER do Excel*. Através da integração da equação 2.4 consegue-se obter a expressão para a energia livre de Gibbs de desadsorção (equação 2.5)⁶¹. Para os n^{ads} calculados foram determinadas as Energias de Gibbs para cada gás, G_1 e G_2 , pela equação 2.5,

$$G = RT \int_0^p \frac{n^{ads}}{p} dp = RT \left[n^{ads} + \frac{1}{2} C_1 n^{ads^2} + \frac{2}{3} C_2 n^{ads^3} + \frac{3}{4} C_3 n^{ads^4} \right] \quad (2.5)$$

A temperatura e pressão constantes, e assumindo um comportamento ideal, a diferença dos valores das energias livres de Gibbs de cada gás obedece à equação 2.6, que a altas pressões pode ser utilizada para estimar a seletividade.

$$G_1 - G_2 = RT \int_0^1 \left[\frac{n_1^{ads}}{y_1} - \frac{n_2^{ads}}{y_2} \right] dy_1 \simeq \bar{n}^{ads} RT \ln(S_{1,2}) \quad (2.6)$$

Calculou-se o respetivo valor médio das quantidades adsorvidas de cada gás a cada valor de pressão e, por fim, determinaram-se as seletividades médias, $S_{1,2}$, pela equação 2.7,

$$\ln(S_{1,2}) = \frac{(G_2 - G_1)}{\bar{n}^{ads} RT} \quad (2.7)$$

Onde \bar{n}^{ads} é a média da quantidade adsorvida dos dois gases para cada valor de pressão imposta.

3. Discussão de resultados

3.1. Estudo da Distribuição de microporos

Como primeira abordagem de estudo das amostras de Xerogeis e antes das experiências de adsorção de gases e vapores, realizou-se o estudo da distribuição de microporos através do método baseado diretamente no integral da equação de adsorção.⁵⁹ Este estudo é relevante para a posterior análise do comportamento de adsorção das amostras tendo em conta a heterogeneidade/homogeneidade porosa da sua superfície e a largura dos poros.

3.1.1. Xerogeis de Sílica

De acordo com o estudo realizado, como se pode verificar através da figura 3.1, as amostras de Xerogeis de Sílica XG12 e XG15 demonstram uma distribuição de largura de poros muito ampla, abrangente maioritariamente a toda a gama de largura de microporos (de 0.35 a 2 nm).

A amostra XG1 apresenta microporos com larguras inferiores a 0.4 nm, sendo considerada uma amostra ultramicroporosa. Este resultado está de acordo com as caracterizações por adsorção com N₂ e CO₂ em

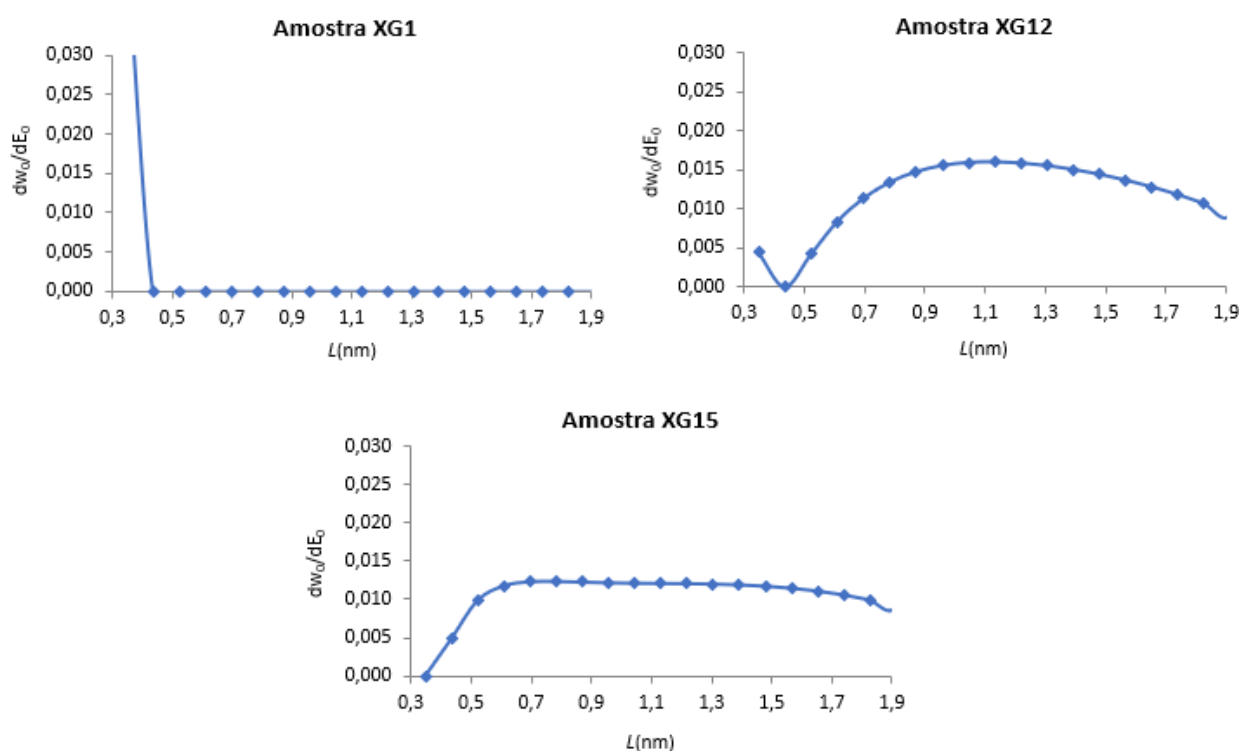


Figura 3.1- Estudo da distribuição de microporosidade das amostras de Xerogeis de Sílica

que por caracterização de adsorção com CO₂ a 0 °C se determinou uma área superficial de 478 m²/g, porém por caracterização de adsorção com N₂ a -196 °C não se conseguiu determinar a mesma por ausência de quantidade adsorvida de N₂.

No que se refere à caracterização de sólidos microporosos realizada através da análise das isotérmicas de adsorção de gases é importante recorrer à caracterização por adsorção de dióxido de carbono. Com efeito, para materiais com porosidade distribuída pelos três intervalos de poros (microporos, mesoporos e macroporos) existe a possibilidade de o material apresentar microporos muito estreitos (menores que 0,45 nm), a caracterização por adsorção de N₂ não é apropriada dadas as limitações difusionais que podem ocorrer devido à baixa temperatura a que as experiências são realizadas (-196 °C). Admitindo que os poros do material são igualmente acessíveis ao Nitrogénio e ao Dióxido de carbono e que os seus diâmetros são semelhantes, o facto da caracterização por adsorção de CO₂ ser conduzida a temperaturas muito mais elevadas faz com que a difusão nos poros mais estreitos seja favorecida, fornecendo assim uma caracterização mais precisa e abrangente a toda a gama de poros do material, especialmente aos mais estreitos.

A área superficial de um material poroso é uma característica muito importante no processo de adsorção e geralmente quanto maior é a área superficial maior é a quantidade de adsorvato que o material consegue adsorver.

A preferência de um material por um certo adsorvato, resultando no facto seletividade que quantifica a eficiência de separação de uma mistura, depende mais da afinidade dos adsorvatos com o material ou da exclusão por tamanho através do tamanho dos poros do que da capacidade de adsorção total do próprio material. Por esta razão o estudo da distribuição da microporosidade fornece informações importantes para avaliar o comportamento de adsorção do material.

3.1.2. Xerogeis Híbridos de Sílica

Em relação às amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, a partir do estudo de microporosidade verificou-se que estas amostras apresentam microporos com larguras em intervalos menores do que as amostras XG12 e XG15, ou seja, apresentam porosidade melhor definida. Este facto poderá significar uma melhor separação de acordo com o tamanho das moléculas de gases e vapores para além das interações com os grupos fenilo, que não existiam obviamente nas amostras com apenas sílica, e que podem também influenciar a adsorção/seletividade do material. Na figura 3.2 e 3.3 estão apresentadas as distribuições microporosas das amostras de Xerogeis Híbridos estudadas.

Através das características das amostras de Xerogeis Híbridos, conclui-se que existe uma clara relação entre a área superficial, o volume total de poros e a percentagem de PhTEOS que cada amostra contém (tabela 2.4). Em todas as séries de Xerogeis Híbridos, a pH 4,5, a pH 10 e a pH 10 com catalisador NH_4F , à medida que a percentagem de PhTEOS aumenta, diminui a área superficial (calculada tanto por adsorção de N_2 como por adsorção de CO_2) e o volume total de poros. Contudo, não existe uma relação linear entre o aumento da percentagem de PhTEOS e a largura dos microporos. Para a série de amostras a pH 4,5 (amostras A, B e C) a percentagem de PhTEOS de 20% favorece a formação de microporos mais estreitos (de 0,60 nm a 0,90 nm) enquanto que as percentagens de 15% e 25% de PhTEOS favorecem a formação de poros mais largos (sensivelmente até 1,50 nm). Na série de amostras a pH 10 (amostras D, E e F) assim como na série a pH 4,5, a percentagem de PhTEOS de 40% favorece a formação de microporos com larguras mais estreitas (de 0,60 a 0,90 nm) enquanto que as percentagens de 30% e 50% de PhTEOS favorecem a formação de poros mais largos (até 2 nm). A largura de poros mais estreitos entre 0,60 a 0,90 nm nas amostras B, E e G pode ser um indicador de que a adsorção dos gases e vapores poderá ser influenciada pela exclusão por tamanho de partículas.

Por último, a série a pH 10 com catalisador NH_4F (Amostras G, H e I) demonstra a formação de poros cuja largura aumenta à medida que a percentagem de PhTEOS aumenta, com poros de 0,52 nm a 1,10 nm para a percentagem de PhTEOS de 30%, de 0,50 nm a 1,85 nm para 40% de PhTEOS e de 0,90 nm a 2 nm para 50% de PhTEOS.

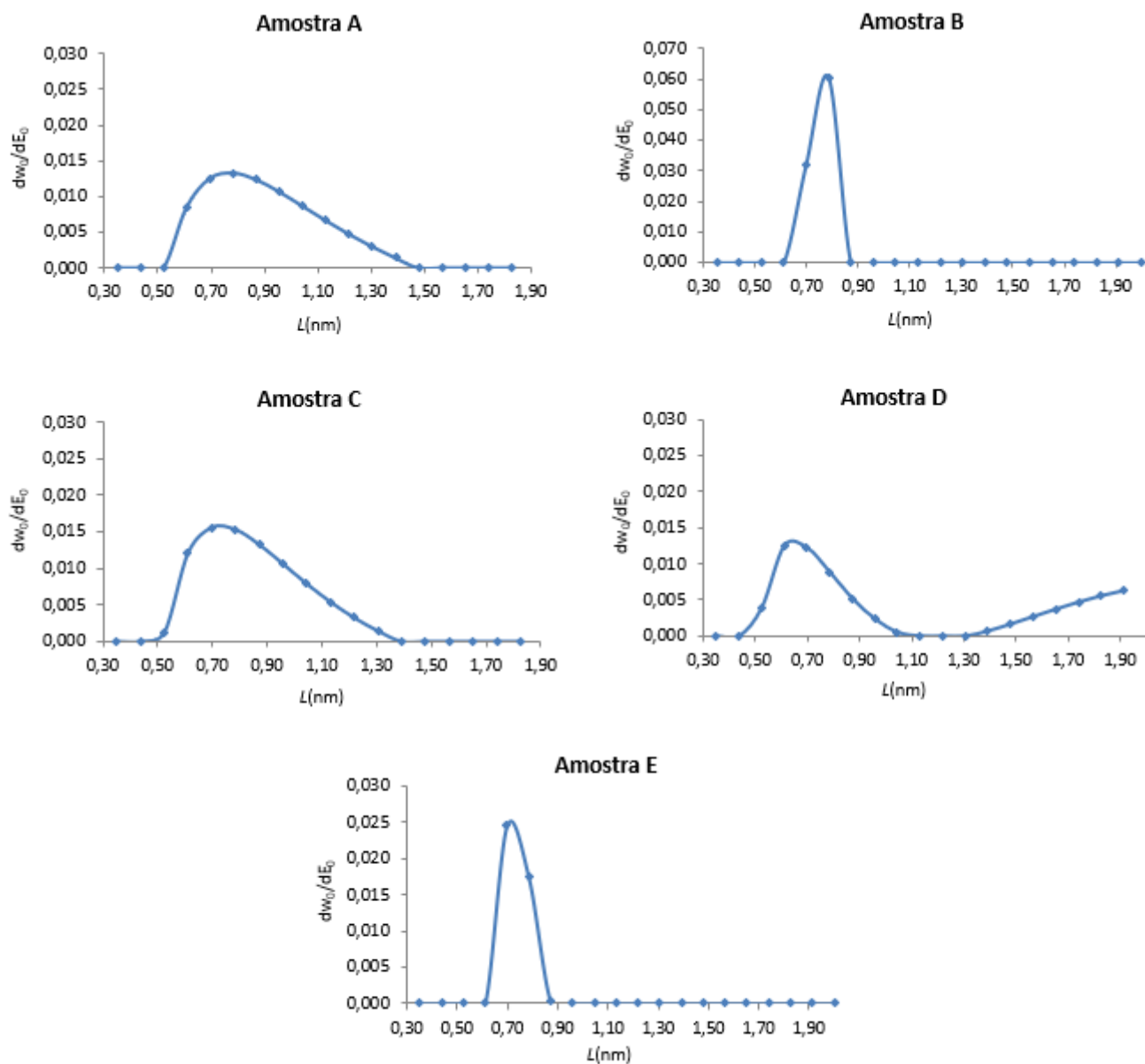


Figura 3.2-Estudo da distribuição da microporosidade das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte A.

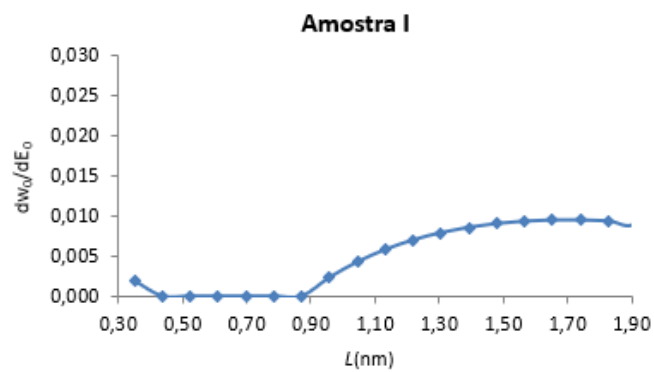
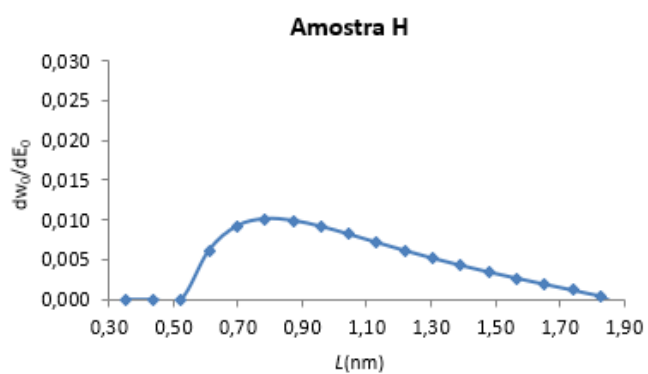
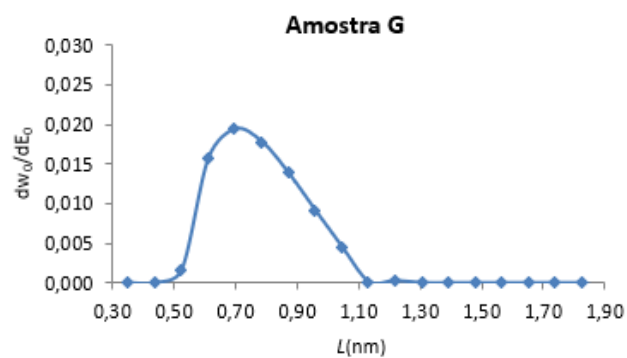
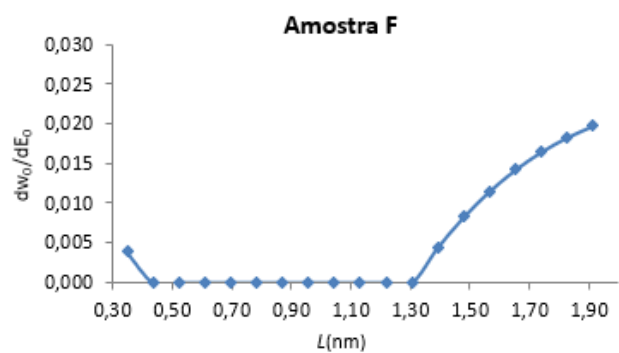


Figura 3.3-Estudo da distribuição da microporosidade das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte B.

3.2. Adsorção de CO_2/CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ por volumetria de adsorção a pressões elevadas

3.2.1. Xerogeis de Sílica

Os resultados da volumetria de adsorção a pressões elevadas para as amostras de Xerogeis de Sílica XG1, XG12 e XG15 em relação ao sistema Dióxido de Carbono/Metano, e também ao sistema Etano/Etileno, estão apresentados na figura 3.4.

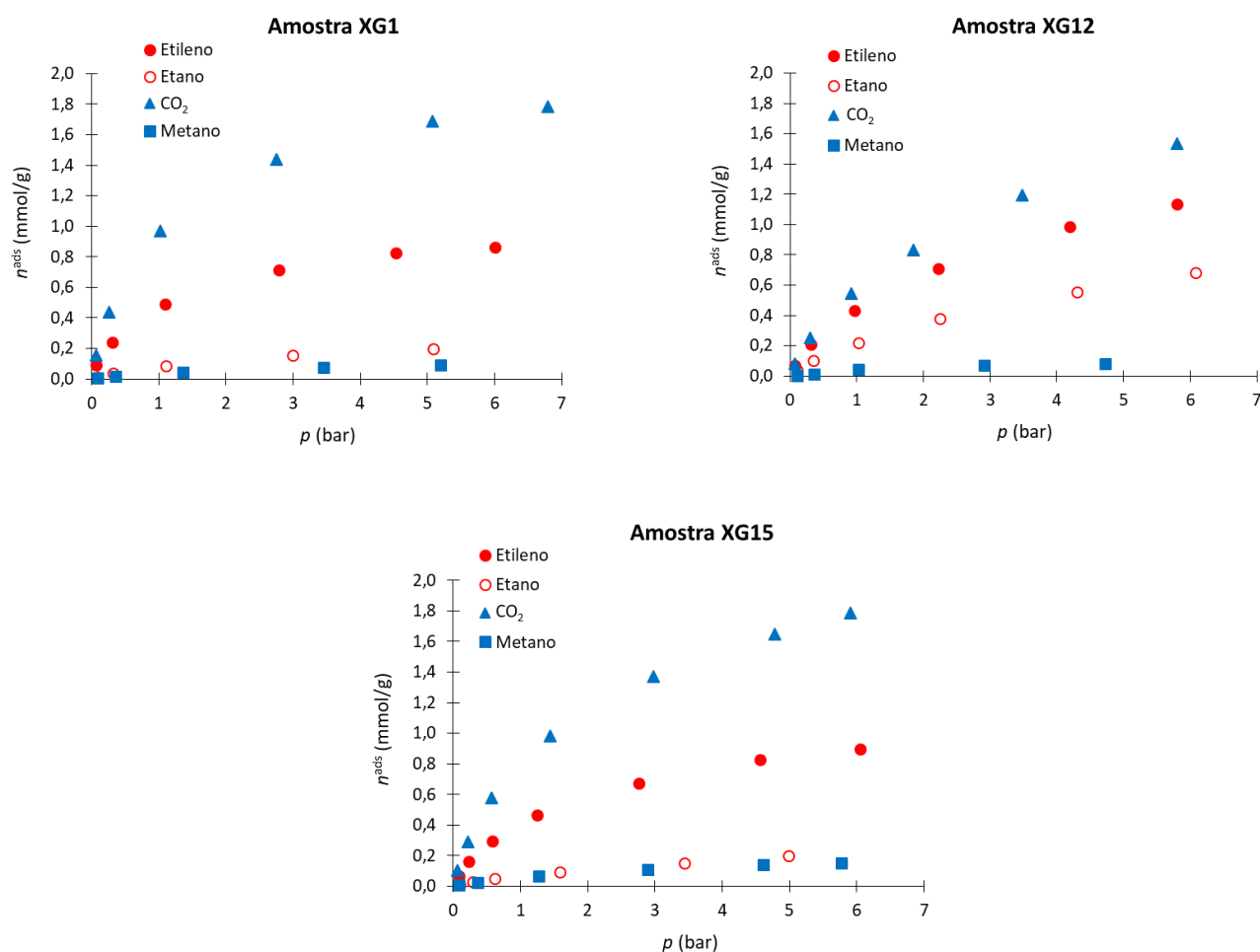


Figura 3.4- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO_2 , CH_4 , C_2H_6 e C_2H_4 nas amostras de Xerogeis de Sílica

Como se pode verificar observando os gráficos, todas as amostras apresentaram uma adsorção seletiva entre os gases dos sistemas Dióxido de Carbono/Metano e Etano/Etileno mostrando que os materiais têm potencial para a separação destes gases.

No geral, todas as amostras adsorvem preferencialmente Dióxido de Carbono ou Etileno. Todas as amostras adsorveram uma quantidade máxima semelhante de Dióxido de Carbono, a amostra XG1 e XG15 1,78 mmol/g e a amostra XG12 1,53 mmol/g. Igualmente, todas as amostras adsorveram quantidades muito pequenas de Metano comparativamente às quantidades adsorvidas de Dióxido de carbono. Este facto pode ser explicado em parte pela temperatura crítica do Metano apresentar o valor de $-82,5\text{ }^\circ\text{C}$, muito abaixo da temperatura ambiente à qual se conduziram as experiências e também bastante inferior à temperatura crítica do CO_2 ($31,3\text{ }^\circ\text{C}$).

As amostras XG1 e XG12 têm características muito semelhantes em termos de área superficial caracterizada por CO₂ (tabela 2.3) e, apesar do volume poroso total ser muito mais elevado na amostra XG12, a amostra XG1 adsorve mais CO₂ e menos dos restantes gases. Este facto pode ser explicado pela largura dos poros e pelo diâmetro cinético do CO₂ que tem facilidade a chegar aos poros mais estreitos da amostra XG1, com menos de 0,4 nm de largura.

O comportamento expectável da amostra XG15 seria semelhante ao comportamento da amostra XG12, contudo tem um comportamento muito semelhante ao da amostra ultramicroporosa (XG1). Esta adsorção muito semelhante em relação a todos os gases pode ser explicada pelo volume poroso total ser cinco vezes maior, apesar da largura dos poros se encontrar exatamente entre os mesmos valores que os da amostra XG12, ou por alguma diferença no procedimento de síntese que tenha alterado parte estrutural do material.

3.2.2. Xerogeis Híbridos de Sílica

Os resultados do estudo de altas pressões das amostras de Xerogeis Híbridos estão apresentados na figura 3.5 e 3.6.

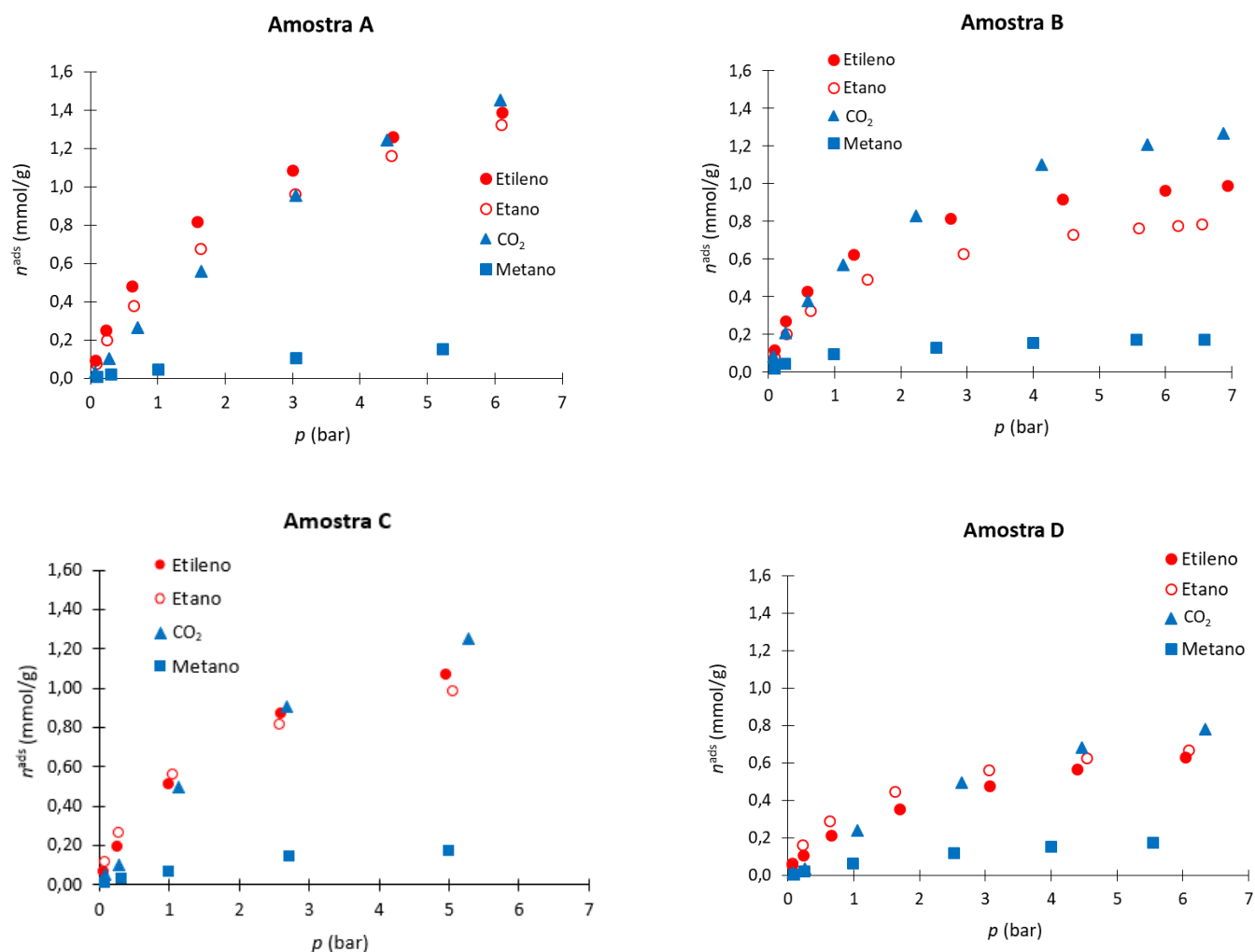


Figura 3.5- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO_2 , CH_4 , C_2H_6 e C_2H_4 nas amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte A.

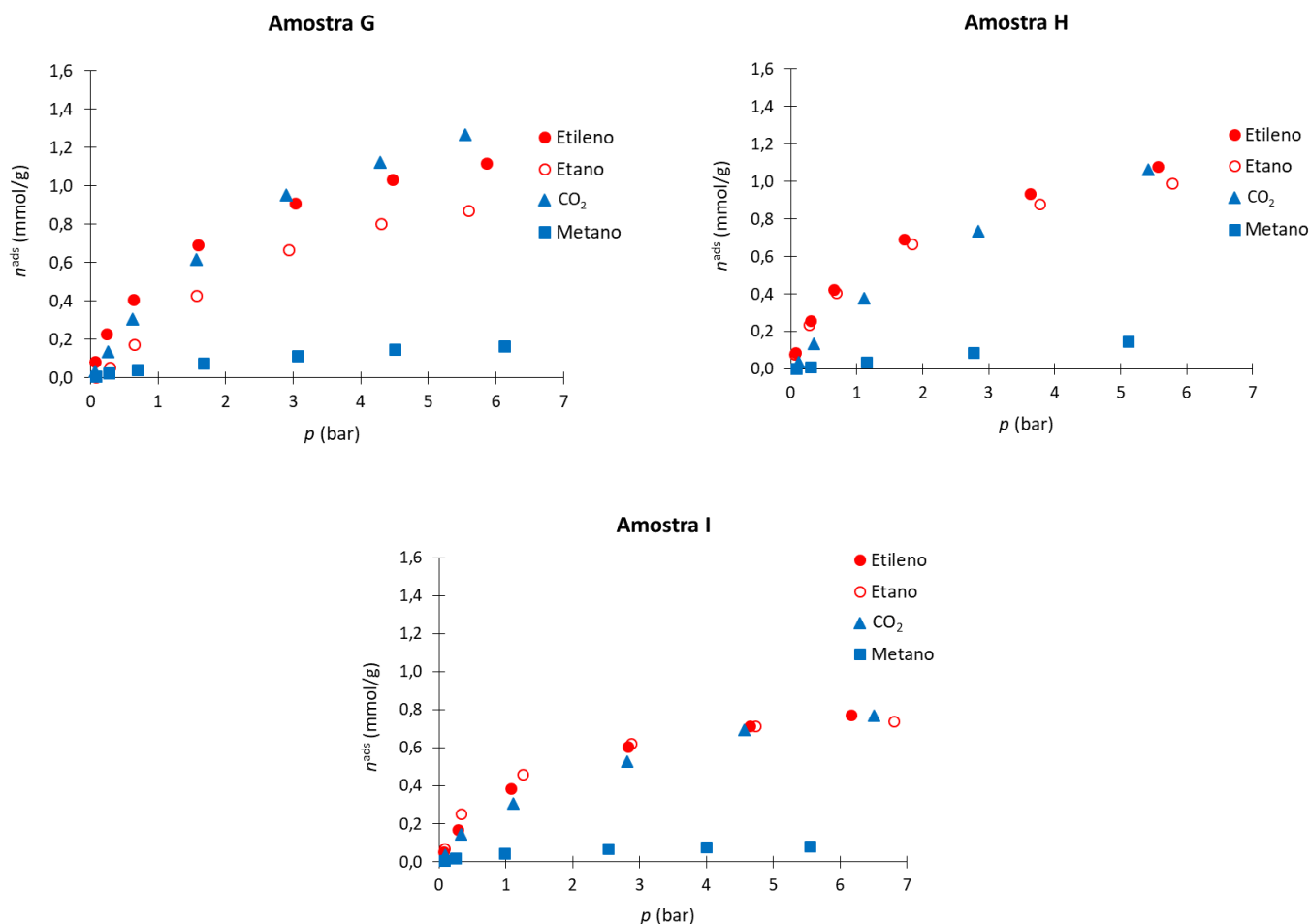


Figura 3.6- Estudo de adsorção a altas pressões dos gases CO₂, CH₄, C₂H₆ e C₂H₄ nas amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica, parte B.

Pela observação dos gráficos apresentados a diferença mais notória do estudo de adsorção a altas pressões entre as amostras de Xerogeis de Sílica e as amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica é a menor quantidade adsorvida de Dióxido de Carbono e a maior quantidade adsorvida de Etano. As amostras de Xerogeis Híbridos com parte orgânica proveniente do trietilfenilortosilicato (PhTEOS) apresentam menor volume poroso e menor área superficial. A diminuição de quantidade adsorvida de CO₂ pode estar relacionada com a presença de grupos fenilo na superfície dos poros, que pode reduzir a interação do forte momento quadrupolo do mesmo com a superfície do material, em particular com os grupos silanol que passam necessariamente a existir em menor quantidade nos Xerogeis Híbridos. Através dos espectros de infravermelho por refletância difusa das amostras C e XG1 verificam-se as bandas correspondentes aos grupos orgânicos dos Xerogeis Híbridos, aos grupos silanol e às pontes Si-OH e Si-O⁻ (figura 3.7).

Por outro lado, as maiores quantidades adsorvidas de etano que em geral se observam nos Xerogeis Híbridos, face aos Xerogeis de apenas Sílica, pode justificar-se pelo eventual aumento das interações por forças de dispersão, devido à presença dos grupos fenilo.

3.3. Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa

A espectroscopia de infravermelho por refletância difusa facilita informação sobre a composição dos materiais e principalmente, neste caso, reflete as diferenças estruturais provocadas pela incorporação de grupos orgânicos na estrutura dos Xerogeis Híbridos. Testaram-se duas amostras, uma amostra de Xerogel de Sílica (amostra XG1) e uma amostra de Xerogel Híbrido (amostra C). Na figura 3.7 observam-se os espectros das duas amostras.

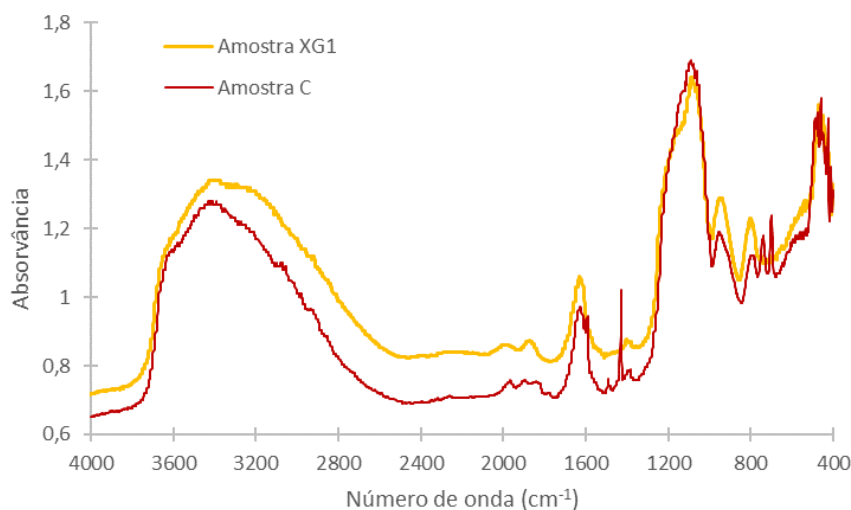


Figura 3.7- Espectro de Infravermelho das amostras XG1 e C.

Os espectros das amostras XG1 e C apresentam as bandas mais intensas características da estrutura de Sílicas tais como: i) a banda mais larga entre 3700 e 3000 cm^{-1} associada aos grupos silanol Si-OH; ii) a banda a 1095 cm^{-1} da vibração de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si; iii) a banda a 463 cm^{-1} que corresponde à vibração de flexão fora do plano da ligação Si-O-Si.^{36,62,63} Contudo a amostra C apresenta várias bandas, ausentes na amostra XG1, que evidenciam a presença dos grupos orgânicos. São notórias as bandas situadas a 700 cm^{-1} , 739 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} que correspondem a diferentes modos de vibração do grupo fenilo ligado ao Silício.^{64,65}

Uma das principais diferenças entre o comportamento de adsorção dos Xerogeis de Sílica em relação ao dos Xerogeis Híbridos de Sílica é a adsorção seletiva do par Etileno/Etano com preferência para o Etileno, apresentando valores de seletividade elevados. A preferência de adsorção pelo etileno pode justificar-se com as fortes interações das pontes Si-OH e Si-O⁻ na superfície do material com a dupla ligação do etileno. Com a incorporação de grupos orgânicos no material as pontes Si-OH e Si-O⁻ estão presentes em menor quantidade, o que significa uma menor interação com o etileno. Esta menor interação em conjunto com o aumento de interações com o etano devido à presença dos grupos fenilo, resulta numa adsorção muito semelhante e sem qualquer diferenciação dos dois gases para a maioria das amostras de Xerogeis de Sílica.

Realizou-se a normalização dos espectros de infravermelho das duas amostras entre os números de onda de 2000 a 400 cm^{-1} dividindo todos os valores de absorvância pelo valor mais alto da mesma, (figura 3.8).

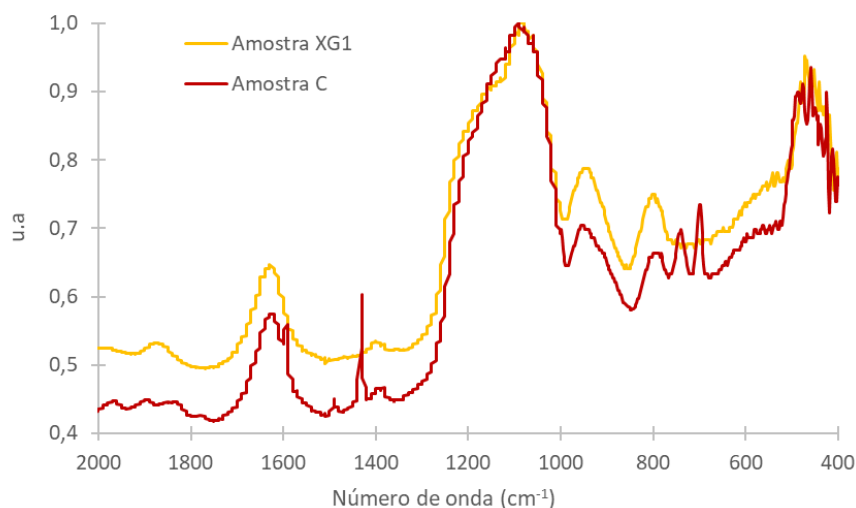


Figura 3.8- Normalização do espectro de Infravermelho das amostras C e XG1 entre 2000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}

Pode verificar-se a relação entre a intensidade das bandas associadas a estes grupos e a diferença de adsorção seletiva do par Etileno/Etano. Pode observar-se que a banda a 800 cm^{-1} de alongamento simétrico do grupo $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ é mais intensa para a amostra XG1, dada a composição ser apenas sílica e, consequentemente a banda situada a 950 cm^{-1} associada à unidade estrutural $\nu(\text{Si-O}_d)$ devido aos grupos Si-OH e Si-O^- tem igualmente uma intensidade maior justificando a adsorção preferencial do Etileno.⁶⁶

3.4. Seletividade

Através de uma metodologia proposta por Myers⁶⁰ foi calculada a seletividade de cada material em relação aos pares de gases Dióxido de Carbono/Metano e Etano/Etileno. Na figura 3.9 e 3.10 estão apresentadas as seletividades de todas as amostras de Xerogeis de Sílica e Xerogeis Híbridos de Sílica. Como referido anteriormente todas as amostras adsorveram preferencialmente Dióxido de Carbono a Metano, as amostras de Xerogeis de Sílica adsorveram preferencialmente Etileno a Etano e a grande maioria das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica adsorveram igualmente Etileno e Etano.

De entre todas as amostras estudadas, as amostras de Xerogeis de Sílica apresentaram maiores valores de seletividade. A amostra ultramicroporosa XG1 apresenta maior capacidade de separação para os dois pares de gases, atingindo valores de seletividade de 70 para o par CO_2/CH_4 e de 21 para o par $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, a 70 bar. A segunda amostra com maior valor de seletividade é a amostra XG15, com valores de 24 para o par CO_2/CH_4 e de 13 para o par $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (figura 3.9).

As amostras com maiores quantidades máximas adsorvidas de CO_2 e C_2H_4 ou as que apresentam maior diferença entre quantidades adsorvidas dos dois gases do sistema, não são necessariamente as que apresentem maiores valores de seletividade. O método utilizado tem em conta as quantidades adsorvidas a cada pressão imposta bem como a diferença entre a energia livre de adsorção dos dois gases.

Pela observação dos gráficos, verifica-se que para amostras com seletividades baixas, a seletividade depende pouco da pressão sendo estável em toda a gama de pressão (amostra D e H). Para materiais com seletividades altas verifica-se o oposto, a seletividade tende a aumentar à medida que a pressão aumenta (amostra XG1, XG15 e B).

Como discutido anteriormente, nenhum dos materiais adsorve quantidades significativas de Metano. O aumento da quantidade adsorvida de Etano que se verificou em todas as amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica dá-se pelo eventual aumento das interações por forças de dispersão, devido à presença dos grupos fenilo.

A principal contribuição para a preferência pelos gases CO_2 e C_2H_4 é a forte interação do material com os seus momentos quadrupolares, $13,4 \times 10^{-36} \text{ C.cm}^2$ e $6,67 \times 10^{-36} \text{ C.cm}^2$, respectivamente^{67,68}. O facto da quantidade adsorvida de CO_2 ser superior à de C_2H_4 , principalmente no caso dos Xerogeis de Sílica onde não se encontram grupos orgânicos, consequentemente mais pontes Si-O⁻ e Si-OH, para além de se justificar por facilidade de difusão tendo em conta os seus diâmetros cinéticos de 3,3 e 3,9 Å, justifica-se também pelo momento quadrupolar do CO_2 ser superior ao do Etileno.

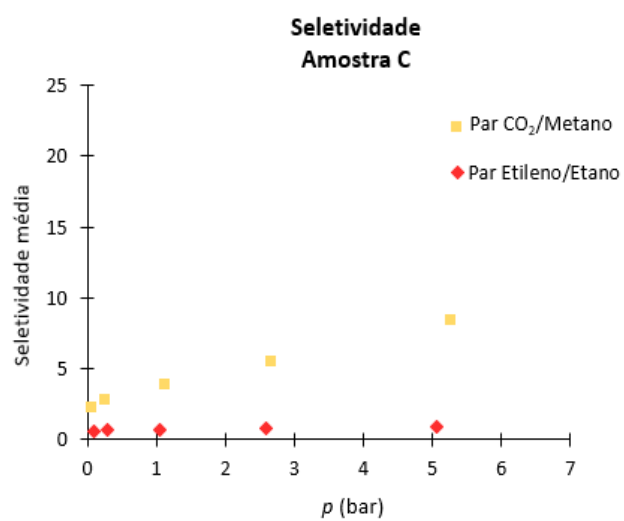
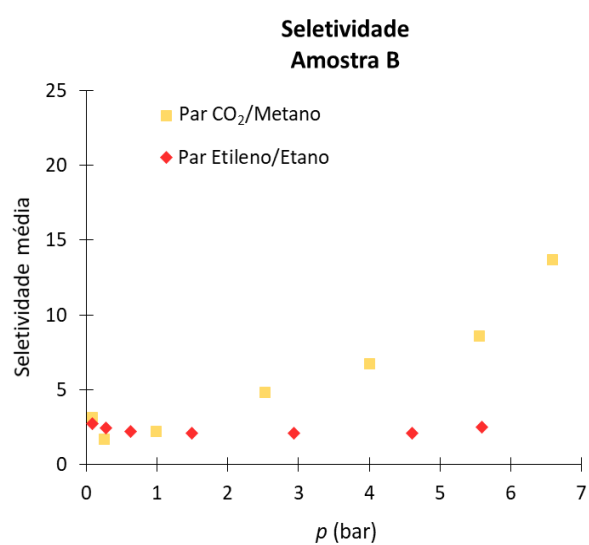
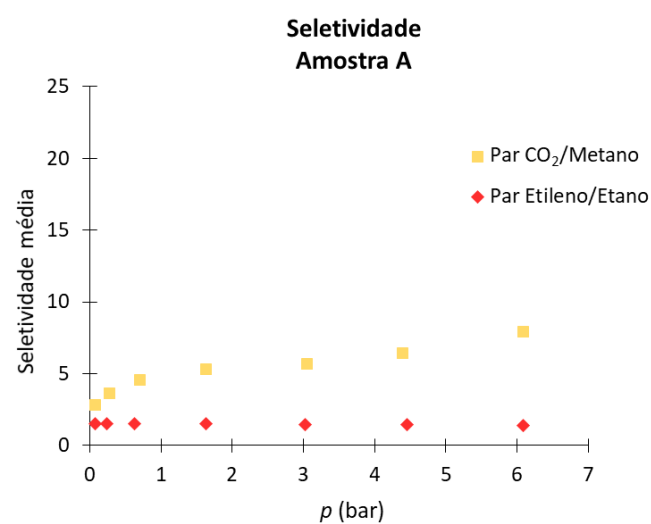
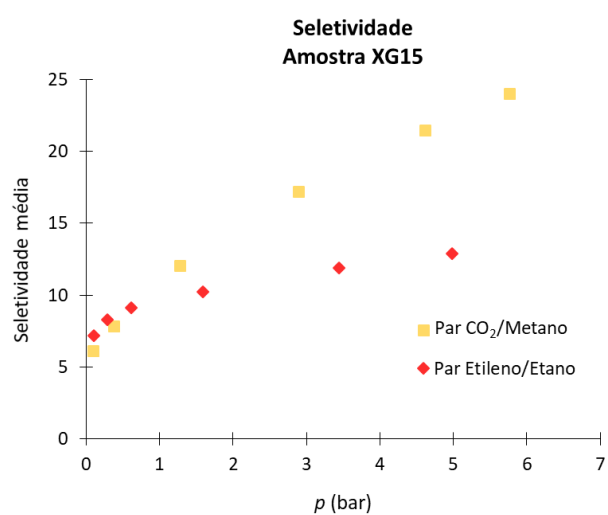
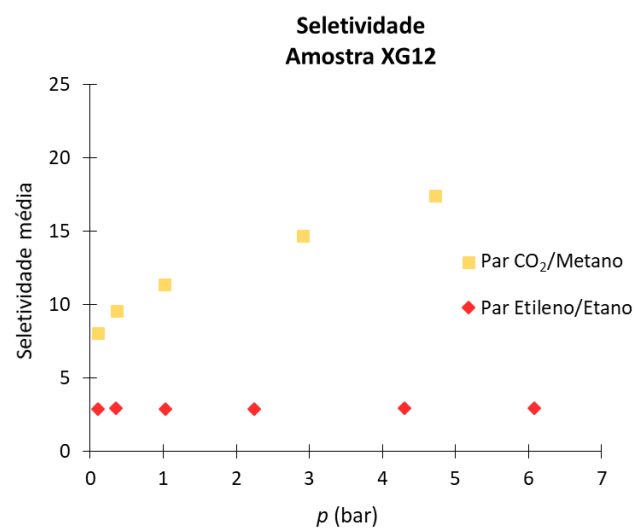
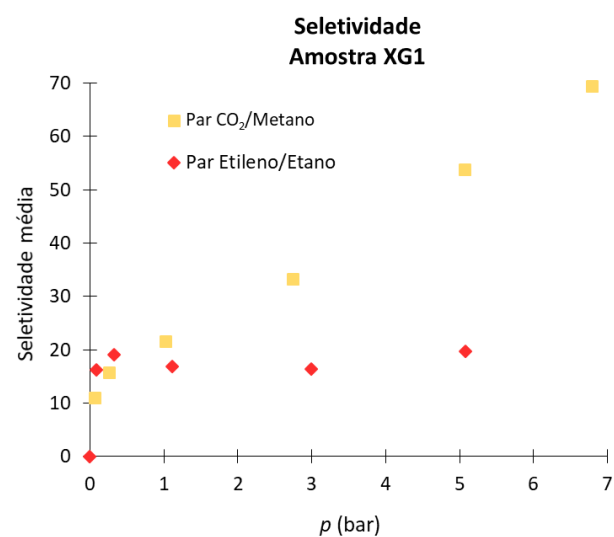


Figura 3.9-Estudo da seletividade das amostras para os sistemas de gases CO₂/CH₄ e C₂H₄/C₂H₆, parte A.

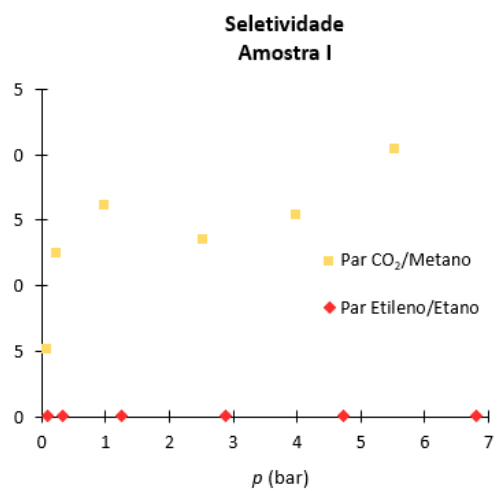
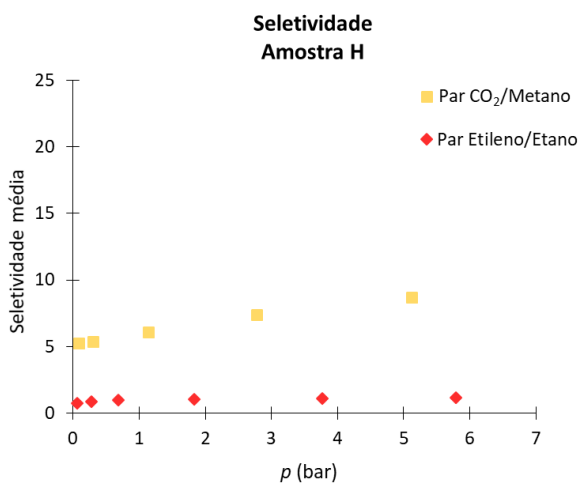
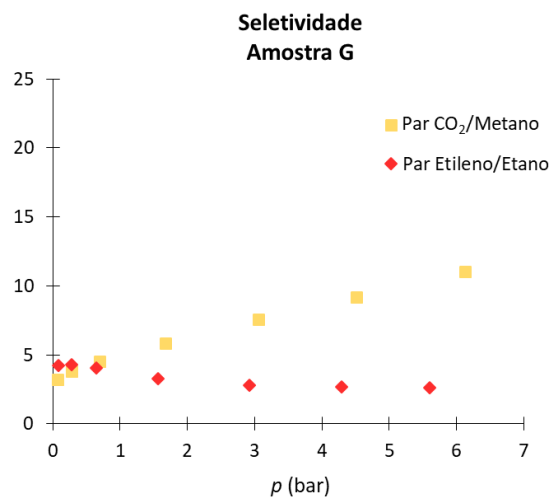
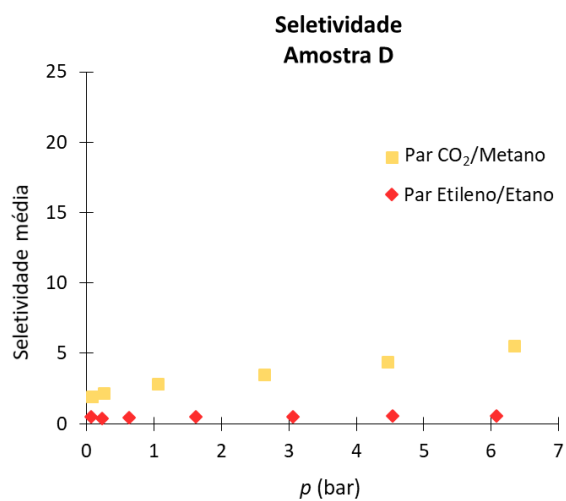


Figura 3.10- Estudo da seletividade das amostras para os sistemas de gases CO_2/CH_4 e $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, parte B.

3.5. Capacidade de regeneração

Outro importante critério para a seleção de adsorventes é a sua capacidade regeneração, principalmente quando é pretendido implementar a produção em grande escala com o objetivo de diminuir custos de produção e de material adsorvente utilizado. Para avaliar a viabilidade dos adsorventes para a sua utilização e reutilização prática, as capacidades de regeneração de um Xerogel de Sílica e de um Xerogel Híbrido de Sílica foram estudadas através de volumetria de adsorção a pressões elevadas. A experiência foi conduzida a 25 °C com a adsorção dos dois gases de maior interesse, Etileno e Dióxido de Carbono, seguida uma desadsorção sob vácuo (sem aquecimento) e novamente da adsorção dos mesmos gases. Através da figura 3.11 verifica-se que as duas amostras demonstram uma ótima capacidade de regeneração para os dois gases em questão, demonstrando que a capacidade de adsorção dos materiais não diminui após a regeneração.

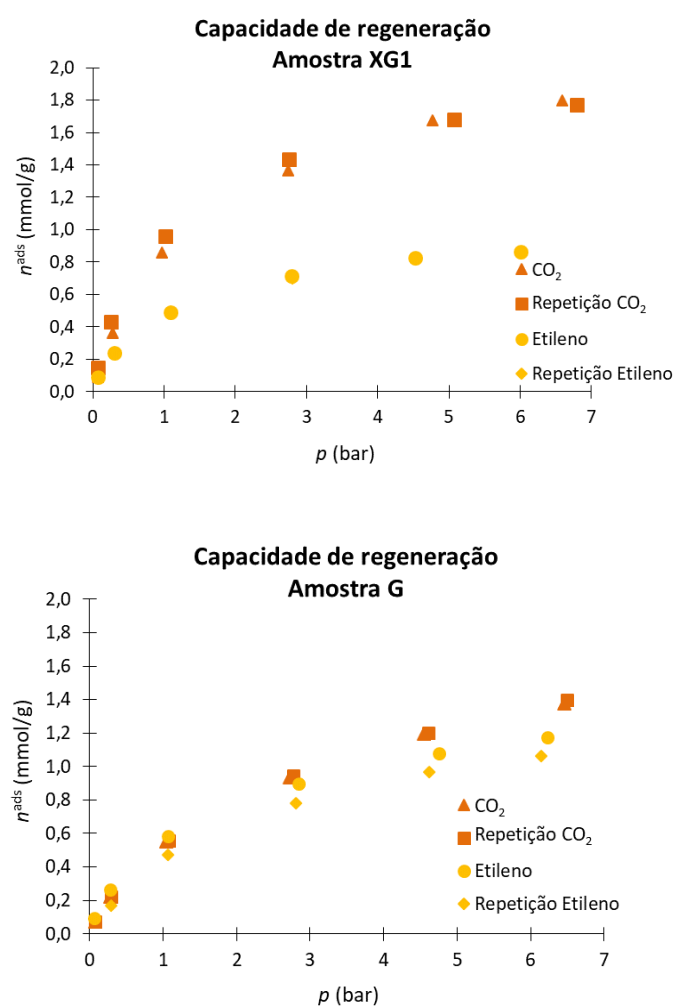


Figura 3.11- Estudo da capacidade de regeneração das amostras XG1 e G

3.6. Adsorção de isómeros do hexano por gravimetria de adsorção com microbalança

A partir da técnica de adsorção gravimétrica estudaram-se os isómeros n-hexano, 3-metilpentano e 2,2-dimetilbutano com valores de índice de octano 24, 74,5 e 91,8, respetivamente. A aplicação da adsorção com o intuito de aumentar o Índice de octano da gasolina, tem como objetivo ideal separar o isómero com maior índice de octano, neste caso o 2,2-dimetilbutano.

3.6.1. Xerogeis de Sílica

Na figura 3.12 estão apresentados os resultados do estudo de adsorção de isómeros do hexano para as amostras XG12 e XG15.

A amostra XG1, ultramicroporosa, não adsorveu nenhum dos isómeros. Isto porque a amostra apresenta poros menores que 0,4 nm e o menor diâmetro cinético dos isómeros é 0,43 nm.

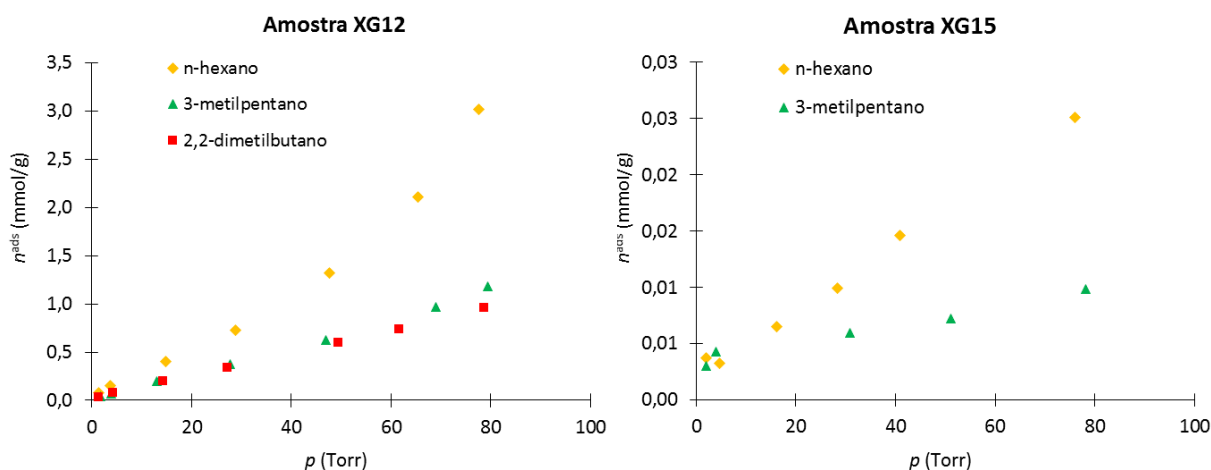


Figura 3.12- Estudo de adsorção de isómeros de hexano através de técnica gravimétrica nas amostras de Xerogeis de Sílica

A amostra XG12 e XG15 apresentam isotérmicas do tipo III, estas são convexas em relação a todo o eixo das pressões. Este tipo de isotérmica corresponde a um mecanismo de adsorção em que as interações gás-sólido são muito fracas, aumentando as interações uma vez adsorvidas as primeiras moléculas. Não apresentam ponto de inflexão pois o preenchimento da multicamada começa ainda antes da monocamada estar preenchida.

A amostra XG15 apesar de apresentar microporos de larguras entre 0,4 e 2 nm também não adsorveu quantidades significativas de qualquer isómero. O comportamento desta amostra para os restantes gases através do estudo de adsorção a pressões elevadas foi idêntico ao da amostra XG1, apesar de ter características porosas semelhantes à amostra XG12. A mesma semelhança de comportamento se verifica para a adsorção de isómeros do hexano. A diferença de comportamento de adsorção entre a amostra XG12 e XG15 pode justificar-se pelas diferentes relações molares de Etanol:TEOS e Água:TEOS utilizadas na síntese, sendo mais baixas para a amostra XG15.

A amostra XG12 demonstra separar totalmente o isómero linear dos isómeros ramificados. O facto desta amostra apresentar uma isotérmica do tipo III e não uma isotérmica do tipo I é favorável. Com efeito,

uma isotérmica do tipo III permite uma regeneração do material mais fácil, simplesmente por baixas de pressão para a libertação do gás adsorvido. Ao contrário de uma isotérmica do tipo I, onde para uma regeneração mais eficiente é necessária aplicação de vácuo e muitas vezes tratamento a elevadas temperaturas principalmente porque a baixas pressões existem muitas interações adsorvente-adsorvato, o que não se verifica no tipo de isotérmica da amostra XG12.

3.6.2. Xerogeis Híbridos de Sílica

Os resultados para a adsorção de isômeros do hexano para apenas algumas das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica estão apresentados na figura 3.13.

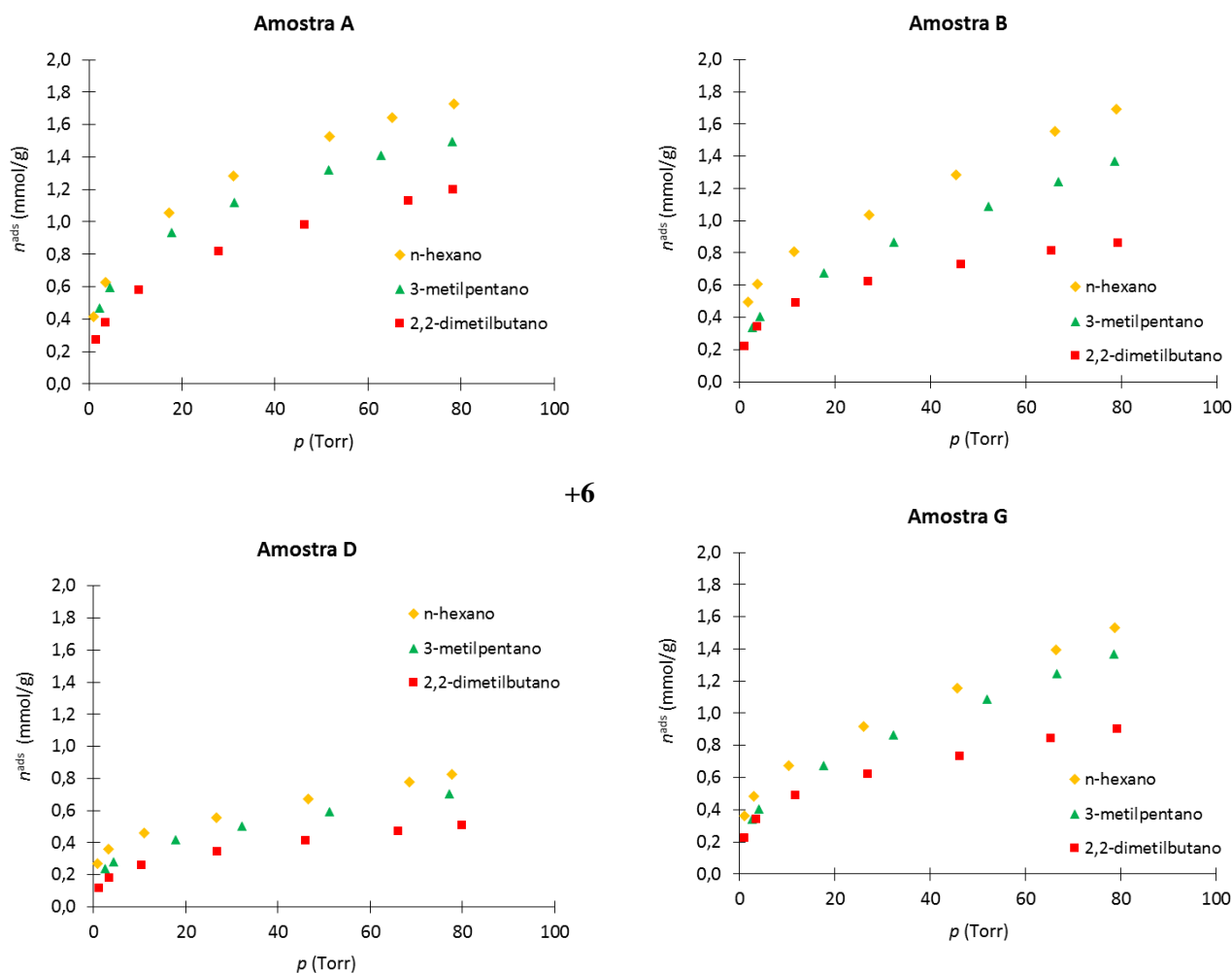


Figura 3.13- Estudo de adsorção de isômeros de hexano através de técnica gravimétrica nas amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica

A partir das experiências de adsorção dos isômeros de hexano pode-se verificar que as isotérmicas são neste caso do tipo I, características de sólidos microporosos, e que a hierarquia de adsorção é a do diâmetro cinético dos isômeros: n-HEX > 3MP > 22DMB.

A quantidade máxima de n-hexano adsorvida é de 1,7 mmol/g a 80 Torr. As quantidades máximas adsorvidas das três amostras A e G estão de acordo com a respectiva área superficial (451 e $421 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e com os volumes porosos ($0,305$ e $0.303 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

A amostra B, apesar de ter metade do valor da área da amostra A e G, demonstra um comportamento idêntico à amostra G tanto em quantidade máxima adsorvida como em diferenças de quantidades adsorvidas para os vários isômeros. Esta semelhança pode ser explicada pelas duas amostras apresentarem microporos mais pequenos que a amostra A (figura 3.2 e 3.3). A quantidade máxima

adsorvida pela amostra D é sensivelmente metade o que está em concordância com a sua área superficial de $245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Em relação à capacidade de separação dos isómeros as amostras B e G apresentam maior capacidade de separar o isómero mais ramificado dos restantes dois isómeros. Isto pode justificar-se pelo tamanho de microporos das amostras. A amostra B apresenta microporos entre 0,60 e 0,90 nm, a amostra G entre 0,55 e 1,10 nm, e a amostra D entre 0,50 e 1,50 nm. Esta diferença pode bloquear a entrada de mais moléculas de 2,2-dimetilbutano, ou seja, a capacidade desta separação baseia-se na exclusão por tamanho.

4. Materiais para a separação dos sistemas de gases e vapores

Nesta secção procedeu-se à avaliação do comportamento de adsorção e eficácia das amostras estudadas neste trabalho utilizando como referência de comparação outros materiais de naturezas diferentes estudados na literatura para o mesmo objetivo. Através do estudo da seletividade, neste caso realizada pela comparação da razão de valores máximos adsorvidos de cada componente à mesma temperatura e pressão, verificar-se-á se este tipo de material se encontra dentro das alternativas e estratégias promissoras para a separação dos gases em questão.

4.1. Sistema CO_2/CH_4

Vários materiais estudados para a separação da mistura CO_2/CH_4 figuram na tabela 4.1 e 4.2. O sucesso da separação destes dois gases por adsorção depende do desenvolvimento de materiais de fácil regeneração, com elevada durabilidade e com alta seletividade e capacidade de adsorção para o CO_2 .

Os materiais estudados neste trabalho e que demonstraram maior diferença entre n^{ads} foram a amostra XG1, Xerogel de Sílica, e a amostra G, Xerogel híbrido de Sílica com 30% de PhTEOS e 70% de TEOS. Estas duas amostras apresentam áreas superficiais menores que a maioria dos materiais apresentados nas tabelas, contudo maior razão entre a adsorção dos gases em questão, de 49 e 9,5 respetivamente. Para além da seletividade que estas duas amostras apresentam para o CO_2 , as condições da sua síntese e a sua capacidade de regeneração são outras duas vantagens que apresentam face aos restantes materiais. Estas apresentam temperaturas de síntese não muito elevadas e um procedimento simples, ao contrário de outros materiais que apresentam condições de sínteses a altas pressões e temperaturas, que representam um maior custo de energia, fazendo com que uma implementação a grande escala de produção destes materiais possa não ser viável.

Na tabela 4.2 também se apresentam materiais convencionais comercializados para este tipo de processos como os Zeólito 13X, NaX e ZSM-5 que apresentam uma menor capacidade de separação face aos materiais XG1 e G.

Tabela 4.1- Materiais estudados para a separação do sistema de gases CO₂/CH₄, parte A

Material	T (°C)	P	n^{ads} (mmol/g) CO ₂	n^{ads} (mmol/g) CH ₄	Razão entre n^{ads}	Observações Síntese
Xerogeis de sílica (Amostra XG1)	25	1 bar	0,98	0,03	32,6	Fácil preparação Temperaturas próximas à temperatura ambiente A _{CO2} =478 m ² /g
Xerogeis híbridos (Amostra G)	25	1 bar	0,37	0,04	9,25	Fácil preparação Temperaturas próximas à temperatura ambiente a _{BET} =421 m ² /g
Zeólito ZIF-7 ⁶⁹	25	1 bar	2,33	0,13	17,90	Fácil preparação a _{BET} =312 m ² /g
Zeólito LiX ²	35	1 bar	3,90	0,69	5,65	Síntese sob pressões elevadas a _{BET} =664 m ² /g
Zeólito-H β ⁷⁰	30	1 bar	1,76	0,38	4,63	Temperaturas de síntese altas a _{BET} =574 m ² /g
Zeólito-Na β ⁷⁰	30	1 bar	2,81	0,70	4,01	Temperaturas de síntese altas a _{BET} =570 m ² /g
Sílica MCM-41 ⁷¹	25	1 bar	≈0,70	≈0,16	4,37	Fácil preparação a _{BET} =1490 m ² /g
Argila PILC Al _w ⁷²	25	1 bar	≈0,40	≈0,07	5,71	Fácil preparação
Argila PILC Al _b ⁷²	25	1 bar	≈0,40	≈0,08	5,00	Fácil preparação
MOF Amino-MIL-53 ⁷³	25	1 bar	1,96	0,30	6,53	Não há informação
MOF COP-27-Mg ⁷⁴	25	1 bar	8,75	4,29	2,03	Procedimento longo Temperaturas não muito elevadas a _{BET} =1542 m ² /g
MOF COP-27-Ni ⁷⁴	25	1 bar	7,50	4,30	1,70	Procedimento longo Temperaturas não muito elevadas. a _{BET} =1218 m ² /g
PMO Organosílicas mesoporosas periódicas ⁷⁵	25	1 bar	0,45	0,11	4,10	Fácil preparação Temperaturas de síntese baixas

Tabela 4.2- Materiais estudados para a separação do sistema de gases CO_2/CH_4 , parte B

Material	T (°C)	P	n^{ads} (mmol/g) CO_2	n^{ads} (mmol/g) CH_4	Razão entre n^{ads}	Observações Síntese
Silicalite-I ⁷⁶	30	1 bar	1,5	0,7	2,1	Síntese demorada, altas temperaturas de aquecimento.
Zeólito NaX ¹	30	1 bar	4,2	0,7	6,0	Síntese a pressões elevadas. $a_{\text{BET}}=534 \text{ m}^2/\text{g}$
Zeólito CaX ¹	30	1 bar	3,4	0,5	5,8	Síntese a pressões elevadas. $a_{\text{BET}}=440 \text{ m}^2/\text{g}$
Zeólito ZSM-5 ¹	30	1 bar	1,5	0,7	2,1	Síntese a pressões elevadas. $a_{\text{BET}}=420 \text{ m}^2/\text{g}$
Zeólito 13X ⁷⁷	25	≈ 1 bar	$\approx 5,0$	$\approx 0,7$	7,1	Síntese a pressões elevadas.

4.2. Sistema $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$

Para o estudo do sistema Etano/Etileno, os materiais que apresentam maior diferença de quantidades adsorvidas de cada gás são, tal como para o sistema CO_2/CH_4 , a amostra XG1 e G. Na tabela 4.3 e 4.4 apresentam-se alguns materiais estudados para a separação deste sistema.

Idealmente, para existir um menor custo de processo, implementação e purificação, pretende-se encontrar materiais que tenham preferência para o Etano em vez de Etileno assim como o Zeólito ZIF-8, o MOF IRMOF-8 e $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0,5}$. Contrariamente, as amostras XG1 e G demonstram preferência para o Etileno em vez de Etano. Apesar de apresentarem menor área do que vários dos materiais identificados e uma capacidade de adsorção muito menor, apresentam uma maior razão de n^{ads} que a maioria dos mesmos. A amostra XG1 apresenta uma razão de diferença de n^{ads} de 6.25, maior do que todos os materiais identificados, contudo é importante salientar que os materiais Zeólito CuCl/NaX e $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ apresentam uma razão próxima da da amostra XG1, através de uma experiência conduzida a 70 °C, o que pode significar que à temperatura de 25 °C essa razão poderá ser superior.

Tabela 4.3- Materiais estudados para a separação do sistema de gases C_2H_4/C_2H_6 , parte A

Material	T (°C)	P	n_{ads} (mmol/g) Etileno C_2H_4	n_{ads} (mmol/g) Etano C_2H_6	Razão entre n_{ads}	Observações Síntese
Xerogeis de silica Amostra XG1	25	1 bar	0,50	0,08	6,25	Fácil preparação Temperaturas próximas à temperatura ambiente $A_{CO_2}=478 \text{ m}^2/\text{g}$
Xerogeis híbridos Amostra G	25	1 bar	0,55	0,30	1,83	Fácil preparação Temperaturas próximas à temperatura ambiente $a_{BET}=421 \text{ m}^2/\text{g}$
Titano Silicato Na-ETS-10 ⁷⁸	30	1 bar	1,89	1,53	1,21	Preparação acessível, temperaturas não muito altas
Zeólito Faujasite CuCl/NaX ³¹	70	1 bar	1,80	0,40	4,50	Síntese com muitos passos e demorada
Resina polimérica Ag ⁺ -Amberlyst 35 ⁷⁹	25	1 bar	1,45	0,70	2,07	De compra $a_{BET}=44 \text{ m}^2/\text{g}$
SiO ₂ ⁸⁰	70	1 bar	0,36	0,25	1,44	De compra $a_{BET}=670 \text{ m}^2/\text{g}$
AgNO ₃ /SiO ₂ ⁸⁰	70	1 bar	0,50	0,12	4,16	Processo de dispersão de monocamada em SiO ₂ demorado. $a_{BET}=384 \text{ m}^2/\text{g}$
MOF MIL-100(Fe) ⁸¹	25	1 bar	2,91	2,30	1,26	De compra. $a_{BET}=2558 \text{ m}^2/\text{g}$
Silicato-I ⁷⁶	30	1 bar	1,85	2,00	1,08	Síntese demorada, altas temperaturas de calcinação
Zeólito 13X ⁸¹	50	1 bar	3,60	2,40	1,50	Síntese a pressões elevadas.
Zeólito ZIF-7 ⁸²	25	1 bar	2,20	2,20	1,0	Não há informações sobre o material.
Zeólito ZIF-8 ⁶	20	1 bar	1,50	2,50	1,60	Baixas temperaturas de síntese. Poucos passos. $a_{BET}=1844 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabela 4.4- Materiais estudados para a separação do sistema de gases C_2H_4/C_2H_6 , parte B

Material	T (°C)	P	n^{ads} (mmol/g) Etileno C_2H_4	n^{ads} (mmol/g) Etano C_2H_6	Razão entre n^{ads}	Observações Síntese
MOF IRMOF-8 ⁸³	25	1 bar	3,0	4,0	1,3	Muitos passos Vários passos de limpeza. $a_{BET}=1360\text{ m}^2/\text{g}$
MOF Ni(bdc)(ted) _{0,5} ⁸⁴	25	1 bar	3,4	5,0	1,5	Poucos passos, Simples preparação, temperaturas baixas $a_{BET}=1701\text{ m}^2/\text{g}$

4.3. Sistema de Isômeros do hexano

Em relação ao estudo da separação dos isômeros do hexano, figuram na tabela 4.5 e 4.6 alguns materiais investigados para este fim. Visto que a molécula de maior interesse para separação é o 2,2-dimetilbutano, por ser a mais ramificada, a avaliação da capacidade de separação será nesse sentido. A amostra estudada neste trabalho que demonstrou maior diferença em n^{ads} foi a amostra B que apresenta uma razão de 1,7 para a adsorção de n-HEX/22DMB que comparativamente a vários materiais identificados é um valor muito baixo. A amostra XG12, apesar de não separar a molécula com maior índice de RON, separa totalmente o isômero linear dos isômeros ramificados, apresentando razões de 3 e 3,4 do isômero n-hexano em relação aos restantes. Ainda assim, razões muito menores do que vários dos materiais identificados.

O material que apresenta melhor resultados é o MOF MIL-127(Fe) com uma de área $1400\text{ m}^2/\text{g}$ e um volume poroso de $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$, com uma razão de 11,6 para os isômeros n-HEX/3MP, 2 para 3MP/22DMB e 23,3 para n-HEX/22DMB. Estes valores são indicadores de que o material consegue separar os isômeros ramificados do n-hexano não ramificado, para além da sua síntese ser simples, podendo ser um material viável para processos industriais.

Tabela 4.5- Materiais estudados para a separação do sistema de gases isômeros do hexano, parte A

Material	T (°C)	P	n^{ads} (mmol/g) 22DMB	n^{ads} (mmol/g) 3MP	n^{ads} (mmol/g) n-HEX	Razão entre n^{ads}	Observações Síntese
Xerogel de Sílica (Amostra XG12)	25	75 Torr	0,80	0,91	2,70	n-HEX/3MP: 3 3MP/22DMB: 1,13 n-HEX/22DMB: 3,4	Fácil preparação Temperaturas próximas à temperatura ambiente, $A_{\text{BET}}=648 \text{ m}^2/\text{g}$
Xerogeis híbridos (Amostra B)	25	75 Torr	0,80	1,20	1,40	n-HEX/3MP: 1,15 3MP/22DMB: 1,45 n-HEX/22DMB: 1,70	Fácil preparação, Temperaturas próximas à temperatura ambiente, $A_{\text{BET}}=421 \text{ m}^2/\text{g}$
Zeólito MFI ZSM-5 (SAR=25) ¹³	20	10kPa	≈0,10	x	1,10	n-HEX/22DMB: 11,25	Síntese a pressões elevadas, Temperaturas não muito elevadas,
Zeólito MFI ZSM-5 (SAR=100) ¹³	20	10kPa	0,21	x	1,30	n-HEX/22DMB: 7,36	„
Zeólito MFI ZSM-5 (SAR=∞) ¹³	20	10kPa	0,07	x	1,61	n-HEX/22DMB: 23,39	„
Zeólito MFI SAR=50 ¹⁴	150	10kPa	0,31	x	0,40	n-HEX/22DMB: 1,22	Não existem informações
Zeólito MFI SAR=100 ¹⁴	150	10kPa	0,52	x	0,62	n-HEX/22DMB: 0,12	„
Zeólito MFI SAR=1600 ¹⁴	150	10kPa	0,59	x	0,70	n-HEX/22DMB: 0,11	„
Zeólito BETA H ⁺ (SAR=150) ¹⁵	150	10kPa	0,06	0,11	0,72	n-HEX/3MP: 6,54 3MP/22DMB: 1,83 n-HEX/22DMB: 12	Zeólito de compra, $A_{\text{BET}}=448 \text{ m}^2/\text{g}$
MOF Zn(BDC) (Dabco) _{0.5} ¹⁸	40	10kPa	0,05	0,05	0,34	n-HEX/3MP: 6,8 3MP/22DMB: 1 n-HEX/22DMB: 6,8	Não há informações sobre síntese
MOF MIL-53(Fe)- (CF ₃) ₂ ¹⁷	40	10kPa	0,23	0,29	0,33	n-HEX/3MP: 1,14 3MP/22DMB: 1,26 n-HEX/22DMB: 1,43	Não há informações sobre síntese

Tabela 4.6- Materiais estudados para a separação do sistema de gases isômeros do hexano, parte B

Material	T (°C)	P	n^{ads} (mmol/g) 22DMB	n^{ads} (mmol/g) 3MP	n^{ads} (mmol/g) n-HEX	Razão entre n^{ads}	Observações Síntese
MOF MIL100(Cr)¹⁶	70	10kPa	0,54	0,83	1,01	n-HEX/3MP: 1,22 3MP/22DMB: 1,54 n- HEX/22DMB:1,87	Síntese demorada, procedimento simples. a_{BET} =2400 m ² /g
MOF MIL100 (Cr)_ETA¹⁶	70	6kPa	0,37	0,54	0,72	n-HEX/3MP: 1,3 3MP/22DMB: 1,45 n-HEX/22DMB: 1,94	Material de fácil preparação.
MOF MIL100 (Cr)_MEDA¹₆	70	10kPa	0,41	0,72	1,03	n-HEX/3MP: 1,43 3MP/22DMB: 1,75 n- HEX/22DMB:2,51	Material de fácil preparação.
MOF MIL- 127(Fe)¹⁶	70	6kPa	0,003	0,006	0,070	n-HEX/3MP: 11,6 3MP/22DMB: 2 n-HEX/22DMB: 23,3	Material de fácil preparação. Extraordinária capacidade de separação. a_{BET} =1400 m ² /g
MOF MIL125(Ti) NH₂¹⁶	70	6kPa	0,23	0,39	0,52	n-HEX/3MP: 1,3 3MP/22DMB: 1,69 n-HEX/22DMB: 2,26	Material de fácil preparação. a_{BET} =1550 m ² /g
MOF UiO- 66_Br¹²	70	10kPa	0,41	0,45	0,43	n-HEX/3MP: 0,95 3MP/22DMB: 1,09 n-HEX/22DMB: 1,05	Material de fácil preparação. Várias lavagens. a_{BET} =650 m ² /g
MOF UiO- 66_NH₂¹²	70	6kPa	0,23	0,39	0,39	n-HEX/3MP: 1 3MP/22DMB:1,69 n-HEX/22DMB: 1,69	Material de fácil preparação. Várias lavagens. a_{BET} =930 m ² /g
MOF UiO- 66_NO₂¹²	70	10kPa	0,44	0,44	0,41	n-HEX/3MP:0,93 3MP/22DMB: 1 n- HEX/22DMB:0,93	Material de fácil preparação. Várias lavagens.

5. Conclusão

A partir do estudo da distribuição de microporosidade das amostras concluiu-se que para os Xerogeis de Sílica um pH de 2,5 favorece a formação de ultramicroporos (amostra XG1) e um pH de 4,5 favorece a formação de poros com larguras em toda a gama de larguras de microporos (amostra XG12 e XG15). Para as amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica sintetizadas a 4,5 e 10 a distribuição de microporos situa-se em intervalos de largura de poros mais pequenos, ou seja, têm uma distribuição de microporos mais definida. Para as amostras Híbridas, com o aumento da percentagem de PhTEOS, diminui a área superficial e o volume total de poros, consequentemente uma menor capacidade de adsorção comparativamente às amostras de Xerogeis de Sílica.

Para o sistema CO_2/CH_4 todas as amostras demonstraram preferência de adsorção para o CO_2 apresentando valores de seletividade de 6 a 70, as amostras de Xerogeis de Sílica apresentam os valores mais altos. Em relação ao sistema $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, as amostras de Xerogeis de Sílica apresentam preferência de adsorção para o Etileno, adsorvendo pouco etano, apresentando valores de seletividade de 21 e 13. Contudo a maioria das amostras de Xerogeis Híbridos de Sílica adsorve igualmente os dois gases, apresentando valores de seletividade de aproximadamente 1. Como exceção, as amostras B e G têm valores de seletividade para o etileno de 3,5/4, que contêm pouca percentagem de PhTEOS (20% e 30%, respetivamente).

As maiores quantidades adsorvidas de etano que em geral se observam nos Xerogeis Híbridos de Sílica, face aos Xerogeis de Sílica, pode justificar-se pelo eventual aumento das interações por forças de dispersão, devido à presença dos grupos fenilo e pela diminuição das pontes Si-O a superfície, interagindo assim menos com o Etileno.

As duas amostras que se estudaram para efeitos de avaliação de capacidade de regeneração demonstraram uma capacidade muito boa, contudo realizar vários ciclos seguidos de adsorção e desadsorção iria fornecer um resultado mais preciso sobre a utilização destes materiais em processos de separação industriais.

Pela pesquisa realizada de vários materiais estudados para a separação dos sistemas CO_2/CH_4 destaca-se a amostra XG1 com uma diferença de n^{ads} de 32,6 e o Zeólito ZIF-7 com 17,9. Apesar das amostras de Xerogeis apresentarem muito menos capacidade de adsorção face a quase todos os outros materiais, têm melhor capacidade de separação.

Para o sistema $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ destacou-se a amostra XG1 com uma diferença de n^{ads} de 6,25 com preferência para o Etileno.

Para o sistema de isómeros de hexanos amostra XG1, que apresenta resultados muito positivos para os dois sistemas referidos anteriormente, não adsorveu nenhum dos isómeros dado que os seus poros são menores do que o diâmetro de todos os isómeros. Através da amostra de Xerogel de Sílica XG12 consegue-se uma elevada separação do isómero linear dos ramificados com uma forma de isotérmica do tipo III, forma esta que é favorável para a regeneração do material.

Tendo em conta que a seletividade ou a diferença de n^{ads} é mais relevante que a capacidade de adsorção e que o desafio se encontra em separar as moléculas mais ramificadas das lineares as amostras, e considerando os resultados da literatura, os materiais ZSM-5 e MOF MIL-127(Fe) serão os mais indicados para uma separação ótima. Em relação a estas, as amostras XG12 e G apresentaram valores muito baixos de diferença de n^{ads} .

Pelos estudos de adsorção, de uma forma geral, concluiu-se que a adição de grupos orgânicos não causou nenhum efeito positivo, pelo contrário, diminuiu a capacidade adsorção para todos os gases e anulou a capacidade de seletividade para o par $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$.

A produção das amostras que demonstraram boas capacidades de adsorção de seletividade (amostra XG1, G e B) ser realizada pelo método sol-gel é uma grande vantagem, sendo este um método pouco dispendioso, com baixas temperaturas de síntese e de simples preparação. A amostra XG1 e XG12, principalmente, poderão ter lugar em processos industriais de purificação dada a ótima capacidade de separação combinada com a sua fácil e barata produção.

6. Bibliografia

1. Li, Y., Yi, H., Tang, X., Li, F. & Yuan, Q. Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure. *Chem. Eng. J.* **229**, 50–56 (2013).
2. Park, Y., Kim, D. M. Y. & Lee, H. A. C. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption*, **4**, 631–647 (2014).
3. Shulin, C., Zou, D. & Ma, J. CO₂ Removal from Biogas by Water Washing System. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **22**, 950–953 (2014).
4. Ko, D., Siriwardane, R. & Biegler, L. T. Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO₂ sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 339–348 (2003).
5. Mei, L., Wu Y., Zhou X., *et al.* Adsorption performance of MIL-100(Fe) for separation of olefin–paraffin mixtures. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **70**, 74–78 (2017).
6. Bo, U., Barth, B., Paula C, *et al.* Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal – Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8. *Langmuir*, **29**, 8592–8600 (2013).
7. Bárcia, P. S., Silva, J. A. C. & Rodrigues, A. E. Separation by fixed-bed adsorption of hexane isomers in zeolite BETA pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 4316–4328 (2006).
8. Jones, David S. J., Pujado, P. R. *Handbook of Petroleum processing*. (2006).
9. Luna-Triguero, A., Gómez-Álvarez, P. & Calero, S. Adsorptive process design for the separation of hexane isomers using zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5037–5042 (2017).
10. Cien, C. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry* **1**, (2011).
11. Bárcia, P. da S. *Separation of Light Naphtha for the Octane Upgrading of Gasoline*. (2010).
12. Mendes, P. A. P., Ragon, F., Rodrigues, E. A., *et al.* Hexane isomers sorption on a functionalized metal-organic framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **170**, 251–258 (2013).
13. Ferreira, A. F. P., Rodrigues, E. A., Aguado, S., *et al.* Adsorption of hexane isomers on MFI type zeolites at ambient temperature: Understanding the aluminium content effect. *Microporous Mesoporous Mater.* **170**, 26–35 (2013).
14. Ferreira, A. F. P., Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Blik, A. & Moulijn, J. A. Influence of Si/Al ratio on hexane isomers adsorption equilibria. *Microporous Mesoporous Mater.* **111**, 171–177 (2008).
15. Bárcia, P. S., Silva, J. A. C. & Rodrigues, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **79**, 145–163 (2005).
16. Mendes, P. A. P., Rodrigues, A., Horcajada, P., *et al.* Separation of hexane isomers on rigid porous metal carboxylate-based metal-organic frameworks. *Adsorpt. Sci. Technol.* **32**, 475–488 (2014).

17. Mendes, P. A. P., Horcajada, P., Ren, H., *et al.* A complete separation of hexane isomers by a functionalized flexible metal organic framework. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7666–7673 (2014).
18. Bárcia, P. S., Zapata, F., Silva, J. A. C., Rodrigues, A. E. & Chen, B. Kinetic separation of hexane isomers by fixed-bed adsorption with a microporous metal - Organic framework. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6101–6103 (2007).
19. Llana, H., Morís, M. A., González Azpíroz, L. & González, E. Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás. *Universidade de Oviedo, Protecma Energía y Medioambiente S. L. e Cespa Gestión de Residuos S.A.* (2010).
20. Energias Renováveis - Estatísticas Rápidas: Maio de 2017, Direcção Geral de Energia e Geologia, Lisboa. (2017).
21. Deublein, D. & Steinhauser, A. Biogas from Waste and Renewable Resources, (WILEY-VCH: 2008).
22. General Information Wobbe Index and Calorimeters. Disponível em: www.hobre.com/files/products. (Acedido a: 8 de Julho, 2017)
23. Osorio, F. & Torres, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renew. Energy* **34**, 2164–2171 (2009).
24. Zhou, K., Chaemchuen, S. & Verpoort, F. Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **79**, 1414–1441 (2017).
25. Jee, J.-G., Kim, M.-B. & Lee, C.-H. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 868–878 (2001).
26. Murata, K., Miyawaki, J. & Kaneko, K. A simple determination method of the absolute adsorbed amount for high pressure gas adsorption. *Carbon N. Y.* **40**, 425–428 (2002).
27. Ferreira, A. F. P., Ribeiro, A. M., Kulaç, S. & Rodrigues, A. E., Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al). *Chemical Engineering Science*, **124**, 79-95 (2015).
28. Ryckebosch, E., Drouillon, M. & Vervaeren, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* **35**, 1633–1645 (2011).
29. Ren, T., Patel, M. & Blok, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* **31**, 425 (2006).
30. Moulijn, J. A., Makkee, M. & Diepen, Diepen A. E. V. Chemical Process Technology, 2nd Edition (Wiley: 2013).
31. Miltenburg, A. V. A. N., Zhu, W., Kapteijn, F. & Moulijn, J. A. Adsorptive separation of light olefin/paraffin mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*, **84**, 350–354 (2006).
32. Kulprathipanja, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. (Wiley-VCH: 2010).
33. Choudhary, V. R. & Singh, A. P. Sorption Isotherms of Methane, Ethane, Ethene and Carbon Dioxide on NaX, NaY and Na-mordenite zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, **91**, 2935–2944 (1995).

34. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. (Wiley: 1974).
35. Tan, S. N. Biosensors Based on Sol–Gel-Derived Materials. *Elsevier Ltd*, 471–489 (2011).
36. Jiménez, M. P. Síntesis y caracterización de Xerogeles Silíceos Híbridos (RTeos/Teos; R= P, Ph). Tese de Doutorado, Universidade Pública de Navarra (2015).
37. Rios, X., Moriones, P., Echeverría, C. J. *et al.* Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Adsorption*, **3**, 583–593 (2011).
38. Schmidt, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 51–64 (1988).
39. Wen, J. & Wilkes L., G. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. *Chem. Mater* 1667–1681 (1996).
40. Alfaya, A. A. S. & Kubota, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quim. Nova* **25**, 835–841 (2002).
41. Kortesus, P., Ahola, M., Kangas, M. & Kangasniemi, I. In vitro evaluation of sol – gel processed spray dried silica gel microspheres as carrier in controlled drug delivery. *International journal of pharmaceutics*, **200**, 223–229 (2000).
42. Moraes, S. V. M., Passos, B. J., Schossler, P. *et al.* Silica-titania sol-gel hybrid materials: synthesis, characterization and potential application in solid phase extraction. *Talanta*, **59**, 1039–1044 (2003).
43. Cichna, M., Knopp, D. & Niessner, R. Immunoaffinity chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons in columns prepared by the sol-gel method. *Analytica Chimica Acta*, **3**, 241-250 (1997).
44. Walcarius, A. Electrochemical Applications of Silica-Based Organic - Inorganic Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*, **13**, 3351–3372 (2001).
45. Chou, T. P., Chandrasekaran, C., Limmer, S. J., Seraji, S. & Wu, Y. Organic \pm inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **290**, 153-162 (2001).
46. Im, H., Yang, Y., Barnes, C. E. & Dai, S. Functionalized Sol - Gels for Selective Copper (II) Separation. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2209–2214 (2000).
47. Estella, J. *Capítulo 3: Síntesis y caracterización de xerogeles obtenidos por el proceso sol-gel*. Tese de Doutorado, Universidade Pública de Navarra (2009)
48. Lide, D. Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition (CRC Press: 2005).
49. Quincy, M. *National Fire Protection Association; Fire Protection Guide to Hazardous Materials. 14TH Edition*. (2010).
50. Mendes, P. A. P., Rodrigues, A. E., Horcajada, P., Serre, C. & Silva, J. A. C. Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8. *Microporous Mesoporous Mater.* **194**, 146–156 (2014).
51. Maloney, M. L., Maschmeyer, T. & Jansen, J. C. Technical and economical evaluation of a

- zeolite membrane based heptane hydroisomerization process. *Chem. Eng. J.* **106**, 187–195 (2005).
52. Estella, J., Echeverría, J. C., Laguna, M. & Garrido, J. J. Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 286–294 (2007).
 53. Sing, S. W. K., Everett, H. D., Haul, A. W. R. *et al.* Reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603–619 (1985).
 54. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (*IUPAC Technical Report*). *Pure & Appl. Chem*, **87**, 1051–1069 (2015).
 55. Emmett, P. H. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319 (1938).
 56. Kruk, M. & Jaroniec, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic - Inorganic Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.*, **13**, 3169–3183 (2001).
 57. Gunzler, H. & Gremlich, H.-U. IR Spectroscopy: An Introcuction. (Wiley-VCH: Weinheim, 2002).
 58. Gauglitz, G. & Vo-Dinh, T. Handbook of Spectroscopy. (WILEY-VCH, 2003).
 59. Pinto, L., Mestre, A. S. & Carvalho, A. P. Comparison of Methods to Obtain Micropore Size Distributions of Carbonaceous Materials from CO₂ Adsorption Based on the Dubinin - Radushkevich Isotherm. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 4726–4730 (2010).
 60. Myers, A. L. Equation of State for Adsorption of Gases and Their Mixtures in Porous Materials. 9–16 (2003).
 61. Pinto, M., Pires, J. & Rocha, J. Porous Materials Prepared from Clays for the Upgrade of Landfill Gas. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14394–14402 (2008).
 62. Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. (Academic Press: 1990).
 63. Fidalgo, A. & Ilharco, L. M. The defect structure of sol ± gel-derived silica / polytetrahydrofuran hybrid by FTIR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **283**, 144–154 (2001).
 64. Al-oweini, R. & El-rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and RSi(OR)₃ precursors. *J. Mol. Struct.* **919**, 140–145 (2009).
 65. Olejniczak, Z., Wojtach, K., Rokita, M. & Mozgawa, W. ²⁹Si MAS NMR and FTIR study of inorganic – organic hybrid gels. *Journal of Molecular Structure*, **747**, 465–471 (2005).

66. Pires, J., Pinto, M., Estella, J. & Echeverría, J. C. Characterization of the hydrophobicity of mesoporous silicas and clays with silica pillars by water adsorption and DRIFT. *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 206–213 (2008).
67. Graham, C., Pierrus, J. & R.E, R. Measurement of the electric quadrupole moments of CO₂, CO and N₂. *Mol. Phys.* **67**, 939–955 (1989).
68. Pritchard, R. H. & Kern, C. W. Bond Moments in the Two-Carbon Series Ethane, Ethylene, and Acetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1631–1635 (1969).
69. Wu, X., Niknam, M., Yuan, B. & Deng, S. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO₂ and CH₄ separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **190**, 189–196 (2014).
70. Xu, X. Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H β and Na-exchanged β -zeolite. *J. Nat. Gas Chem.* **17**, 391–396 (2008).
71. Belmabkhout, Y. & Sayari, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2 : Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, **64**, 3729–3735 (2009).
72. Pires, J. & Saini, V. K. Studies on Selective Adsorption of Biogas Components on Pillared Clays : Approach for Biogas Improvement. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8727–8732 (2008).
73. Peter, S. A., Baron, G. V., Gascon, J., Kapteijn, F. & Denayer, J. F. M. Dynamic desorption of CO₂ and CH₄ from amino-MIL-53(Al) adsorbent. *Adsorption*, **53**, 1235–1244 (2013).
74. Dietzel, P. D. C., Besikiotis, V. & Blom, R. Application of metal – organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry*, **39**, 7362–7370 (2009).
75. Lourenço, M. A. O., Silva, M. R., Pinna, N. *et al.* Turning periodic mesoporous organosilicas selective to CO₂/CH₄ separation: Deposition of aluminium oxide by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A* **3**, 22860–22867 (2015).
76. Choudhary, V. R. & Mayadevi, S. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-I. *Zeolites*, **17**, 501–507 (1996).
77. Cavenati, S., Grande, C. A. & Rodrigues, E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng.*, **49**, 1095–1101 (2004).
78. Shi, M., Lin, C. C. H., Kuznicki, T. M., Hashisho, Z. & Kuznicki, S. M. Separation of a binary mixture of ethylene and ethane by adsorption on Na-ETS-10. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 3494–3498 (2010).
79. Wu, Z. *et al.* Modification of resin-type adsorbents for ethane/ethylene separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2749–2756 (1997).
80. Padin, J. & Yang, R. T. New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation: Synthesis and effects of substrates. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 2607–2616 (2000).
81. Narin, G. *et al.* Light olefins/paraffins separation with 13X zeolite binderless beads. *Sep. Purif. Technol.* **133**, 452–475 (2014).

82. Van Den Bergh, J. *et al.* Understanding the anomalous alkane selectivity of ZIF-7 in the separation of light alkane/alkene mixtures. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 8832–8840 (2011).
83. Pires, J., Pinto, L. & Saini, V. K. Ethane Selective IRMOF-8 and Its Significance in Ethane – Ethylene Separation by Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12093–12099 (2014).
84. Liang, W. *et al.* Ethane selective adsorbent Ni (bdc)(ted) 0 . 5 with high uptake and its significance in adsorption separation of ethane and ethylene. *Chem. Eng. Sci.* **148**, 275–281 (2016).